



Étude de l'effet des impuretés sur la dégradation des alcanolamines utilisées dans un procédé de captage du dioxyde de carbone issu des fumées d'incinérateur de déchets industriels

Maxime Hao Wang

► To cite this version:

Maxime Hao Wang. Étude de l'effet des impuretés sur la dégradation des alcanolamines utilisées dans un procédé de captage du dioxyde de carbone issu des fumées d'incinérateur de déchets industriels. Autre [cond-mat.other]. INSA de Rouen, 2013. Français. NNT : 2013ISAM0009 . tel-01164960

HAL Id: tel-01164960

<https://theses.hal.science/tel-01164960>

Submitted on 18 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de ROUEN

Discipline Energétique

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Maxime Hao WANG

MASTER de Chimie spécialité ingénierie chimique

Étude de l'effet des impuretés sur la dégradation des alcanolamines utilisées dans un procédé de captage du dioxyde de carbone issu des fumées d'incinérateur de déchets industriels

Soutenue le 09-04-2013 devant le jury composé de :

Président :	Béchara TAOUK	Professeur Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques – Saint Etienne du Rouvray
Rapporteurs :	Patrick COGNET	Professeur Laboratoire de Génie Chimique – Toulouse
	Pascal MOUGIN	Chef du département thermodynamique et modélisation moléculaire IFPEN – Rueil Malmaison
Membres :	Lionel ESTEL	Professeur – Directeur de thèse Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques – Saint Etienne du Rouvray
	Alain LEDOUX	Maître de conférences – Co-encadrant Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques – Saint Etienne du Rouvray
	Soazic MARY	Ingénieur Recherche Veolia Environnement Recherche et Innovation - Limay

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques / EA 4704
BP 08- Avenue de l'université - 76800 Saint-Étienne du Rouvray

Ecole Doctorale SPMII (Sciences Physiques, Mathématiques et de l'Information pour l'Ingénieur)- ED 351

Remerciement

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, le professeur Lionel ESTEL, de sa confiance et de sa patience tout au long de ce projet. Je remercie plus particulièrement ses panneaux lune (月) et soleil (日) qui m'ont beaucoup aidé durant la thèse et la soutenance ainsi que de son soutien particulier lors des congrès dans des moments difficiles.

Je tiens aussi à remercier le professeur Bechara TAOUK, directeur du Laboratoire de sécurités des procédés chimiques, de son accueil et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je voudrais aussi remercier le professeur Patrick COGNET et le docteur Pascal MOUGIN d'avoir participé à ma soutenance en tant que rapporteur et d'avoir ramené le soleil à Rouen pour ce jour important.

Je voudrais plus particulièrement remercier le docteur Alain LEDOUX avec qui j'ai beaucoup travaillé et qui m'a beaucoup apporté aussi bien d'un point de vue professionnel que personnel. Je lui remercie de son aide et de son soutien à des difficultés du projet notamment lors des congrès.

Je remercie le docteur Mary SOAZIC d'avoir accepté d'être membre de mon jury et je la remercie de son accompagnement tout au long de ce projet. Son sens critique de mes rapports m'a beaucoup aidé.

Je remercie aussi les nombreux partenaires industriels de VEOLIA (Benoit VALOGNES, Michel GUICHARD, Pascal CESSAT, Pascal EVRAD), l'État et la Région Haute Normandie pour leur implication dans ce projet.

Je voudrais saluer et remercier les membres du laboratoire LSPC, Isabelle POLAERT, Sébastien LEVENEUR, Laurent BALLAND, M.-C. FOURNIER-SALAÛN, Lamiae VERNIERES-HASSIMI, Jean-Christophe BUVAT, Giovanna DELAMARE, Sylvie POUBELLE, Bruno DARONAT, de leur bonne humeur, de leur aide au quotidien et surtout de m'avoir supporté pendant cette longue période.

Je remercie mes collègues de bureau, Benoit LEGRAS, Ismael AOUMI, Maria DOUBLEKHLIK et Botao HUANG ainsi que les nouveaux doctorants.

Je voudrais aussi remercier les personnels du bâtiment DARWIN : Stéphane Marcotte, Christine DEVOUGE BOYER, Estelle BELLAMY, Élodie AVEROUS et les techniciennes du département CFI ainsi que le laboratoire Polymère et Biopolymère de Surface de leur aide très précieuse qui m'a permis d'avancer dans ce projet.

Enfin, je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements à ma petite amie chérie, Pinar MESCI.

De même, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes parents sans qui tout cela n'était possible.

Pour finir, j'ai une pensée toute particulière à mes grands-parents qui me regarde de là-haut.

Sommaire

Nomenclature	1
Abréviation.....	2
Molécule.....	2
Liste des figures	4
Liste des tableaux	10
Liste des annexes.....	12
 Introduction générale.....	 14
 Chapitre 1. État de l'art sur le captage du dioxyde de carbone.....	 24
I. Les technologies du captage du dioxyde de carbone	24
II. Captage du dioxyde de carbone par un procédé absorption/désorption	27
1. Principe	28
2. Contacteur gaz-liquide	29
3. Solvant de captage	31
4. Absorption/Désorption du dioxyde de carbone par la MEA.....	35
5. Procédés en postcombustion existants ou en cours de démonstration	36
III. Cas d'étude : Usine d'incinération de déchets dangereux	39
IV. Dégradation de la performance du procédé	41
V. Conclusion	42
 Chapitre 2. Réactivité chimique du solvant dans le procédé de captage aux amines	 44
I. Pertes de la MEA dans le procédé.....	44
1. Perte par évaporation	48
2. Perte par polycondensation ou condensation	49
3. Perte par oxydation	52
4. Perte par réaction acido-basique	56
5. Conclusion	58
II. Mesure de la concentration en oxygène dissous.....	60
1. Dispositif expérimental	62
2. Résultats et discussion	65
3. Conclusion	71

III.	Étude expérimentale de la dégradation de la MEA	72
1.	Objectifs	72
2.	Dispositif expérimental	73
3.	Méthodes analytiques.....	76
4.	Résultats et discussion	77
IV.	Conclusion	83
Chapitre 3. Étude de l'impact des polluants sur la cinétique d'absorption du dioxyde de carbone dans la solution de MEA		86
I.	Introduction	86
II.	Dispositif expérimental.....	87
1.	Méthodes expérimentales existant dans la littérature	87
2.	Mise en place d'un dispositif expérimental : réacteur agité (Cellule de Lewis)....	90
3.	Protocole expérimental	91
III.	Approche théorique	93
1.	Absorption physique	93
2.	Absorption chimique.....	96
3.	Conclusion	99
IV.	Caractérisation hydrodynamique	99
1.	Modélisation du transfert de matière dans le cas de l'absorption physique.....	100
2.	Programme de calcul.....	101
3.	Résultat	103
V.	Représentation graphique et répétabilité des expériences	105
VI.	Validation du dispositif expérimental : étude du système NaOH/H ₂ O/CO ₂	108
1.	Traitement graphique	109
2.	Modélisation du transfert de matière	113
VII.	Étude du système CO ₂ /MEA/H ₂ O avec et sans impuretés	131
1.	Étude de l'effet de la concentration et de la température.....	131
2.	Système CO ₂ /MEA/H ₂ O/impuretés	133
3.	Système CO ₂ /MEA/H ₂ O : modèle de transfert et du système chimique	140
4.	Détermination des paramètres inconnus sur le système CO ₂ /MEA/H ₂ O	142
VIII.	Conclusion	145
Conclusion générale		148

Références.....	152
Annexes.....	170

Nomenclature

[i]	Concentration molaire de l'espèce i (mol.m^{-3})
a	Aire interfaciale (m^2)
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
E	Facteur d'accélération (Enhancement factor) (-)
E_i	Facteur d'accélération d'une réaction instantanée (-)
h	Coefficient d'un sel : Constant de Setchenow ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
h_+	Paramètre spécifique du cation ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
h_-	Paramètre spécifique de l'anion ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
h_g	Paramètre spécifique du gaz ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
$h_{g,0}$	Paramètre spécifique du gaz à référence ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
h_T	Paramètre spécifique du gaz en tenant compte de l'effet de la température ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Ha	Nombre de Hatta (-)
H_e	Constante de Henry ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)
H_{O_2}	Constante de Henry pour l'oxygène dans l'équation 2-2
I	Force ionique (mol.m^{-3})
k	Constante cinétique de réaction d'ordre 2 ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k_{app}	Constante cinétique apparente $k_{app}=k[B]$
K_G	Coefficient globale de transfert gaz dans l'équation 2-2
k_G	Coefficient de transfert gaz ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
k_L	Coefficient de transfert liquide (m.s^{-1})
m	Molalité (mol.kg^{-1})
n	Ordre de la réaction (-)
M	Masse molaire (g.mol^{-1})
p	Pression (Pa)
R	Constante des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$R_{1,2,3}$	Vitesse de réaction ($\text{m}^{-3}.\text{mol.s}^{-1}$)
S	Fréquence de remplacement dans le modèle de Danckwerts ($[T]^{-1}$)
T	Température (K)
V	Volume du liquide dans l'équation 2-2
VC	Vitesse de consommation en oxygène dans l'équation 2-2

V_g	Volume gaz (m^3)
V_l	Volume liquide (m^3)
x	Fraction molaire (-)
z	Valence de l'espèce ionique (-)
Z	Nombre Z (-)

Indice

a	Gaz acide
b	Au sein du liquide
exp	Expérimental
i	Interface
mod	Modélisation
l	Liquide
s	Solvant
w	Eau

Lettre grec

α	Taux de charge (nombre de moles d'acide absorbées sur le nombre de moles de base présentes dans la solution)
δ	Épaisseur du double film (m)
θ	Temps d'exposition (s)
φ	Débit molaire d'absorption ($mol.s^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique (mPa.s)
ξ	Constante de l'équation 3-38 ($0,125 m^3.kmol^{-1}$)

Abréviation

COV	Composé organique volatil
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
VLCT	Valeur Limite de Courte Durée

Molécule

CO_2	Dioxyde de carbone
MEA	Monoéthanolamine

MEACOOH	Acide carbamique
MEACOO ⁻	Carbamate
MEAH ⁺	MEA protonée
NaOH	Hydroxyde de sodium
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NDELA	N-nitrosodiethanolamine

Liste des figures

Figure 0-1. Prévision de la variation de la température à la surface de la Terre jusqu'�n 2100 (Rekacewicz et al. 2012)	14
Figure 0-2. Niveau de la mer (IPCC 2007)	15
Figure 0-3. Part des gaz à effet de serre de source anthropique dans les émissions en 2004 (IPCC 2007)	16
Figure 0-4. Prévision de l'évolution de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère (Rekacewicz et al. 2005)	17
Figure 0-5. Les émissions des dix plus grands émetteurs de CO ₂ et celle de la France (Commissariat général au développement durable 2010)	18
Figure 0-6. Répartition en pourcentage des émissions de dioxyde de carbone par secteur industriel en France (Lecomte et al. 2009)	20
Figure 1-1. Technologies de séparation du CO ₂ (a. Oxycombustion / b. Precombustion / c. Postcombustion) (Murai et Fujioka 2008)	24
Figure 1-2. Technologie de séparation du CO ₂ en postcombustion (Rao et Rubin 2002)	26
Figure 1-3. Schéma d'un procédé absorption/désorption du captage de CO ₂ en postcombustion (E : �changeur)	29
Figure 1-4. Classification des solvants pour le captage du dioxyde de carbone en postcombustion.....	31
Figure 1-5. Mécanisme trimoléculaire (B : Base)	35
Figure 2-1. Estimation des pertes de MEA dans un procédé de captage du CO ₂ en postcombustion (Veltman et al. 2010)	46

Figure 2-2. Localisation des pertes sur le pilote laboratoire du procédé de captage de CO ₂ (Aouini et al. 2011)	47
Figure 2-3. Comparaison des pressions de vapeur de l'eau et de la MEA (Lide 2009).....	48
Figure 2-4. Mécanisme de dégradation de la MEA par polycondensation et condensation (Davis 2009).....	50
Figure 2-5. Mécanisme de transfert d'électron pour la dégradation oxydative (Chi et Rochelle 2002).....	52
Figure 2-6. Mécanisme de transfert d'hydrogène pour la dégradation oxydative du MEA (Petrayev et al. 1984)	53
Figure 2-7. Mécanisme de formation de la glycine (Bedell 2011).....	54
Figure 2-8. Régénération de l'ion ferrique (Stumm et Lee 1961; S.A. Bedell 2010)	55
Figure 2-9. Autooxydation catalytique de la MEA (Bedell 2009) (A : catalyse par les ions métalliques/ B et C : oxydation de la MEA)	56
Figure 2-10. Mécanisme de réaction entre NO _x et H ₂ O (Ramanand et Rao 1996).....	57
Figure 2-11. Schéma du dispositif expérimental.....	63
Figure 2-12. Schéma réactionnel du titrage colorimétrique de la méthode de Winkler.....	64
Figure 2-13. Comparaison des données en oxygène dissous	66
Figure 2-14. Données expérimentales en oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) à différentes concentrations.....	67
Figure 2-15. Données expérimentales en oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. et à différents taux de charge.....	68

Figure 2-16. Mesures d'oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. avec différentes concentrations d'acide nitrique	70
Figure 2-17. Mesures d'oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. avec différentes concentrations d'acide sulfurique.....	70
Figure 2-18. Mécanisme de l'absorption du NO ₂ dans l'eau proposé par Yabushita et al. (2009)	72
Figure 2-19. Schéma du dispositif d'étude de dégradation du solvant	74
Figure 2-20. Vitesse de perte de la MEA	78
Figure 2-21. Vitesse de production d'ammoniac	79
Figure 2-22. Perte de la MEA par volatilité	80
Figure 2-23 Formation de l'acétate	81
Figure 2-24. Formation du formiate	81
Figure 2-25. Comparaison de la perte de MEA avec la littérature.....	82
Figure 3-1. Schéma de la cellule de Lewis.....	90
Figure 3-2. Protocole expérimental	91
Figure 3-3. Modèle du double film/Profil de concentration dans le cas de l'absorption physique (Roizard et al. 1997)	94
Figure 3-4. Modèle du double film/Profil de concentration dans le cas de l'absorption chimique (Roizard et al. 1997).....	96
Figure 3-5. Variation du facteur d'accélération E pour une réaction d'ordre 2, en fonction du critère de Hatta et de Z, pour $Ha > 3$ (Roizard et al. 1997).....	98

Figure 3-6. Exemple d'absorption du dioxyde de carbone dans de l'eau	100
Figure 3-7. Schéma descriptif du programme utilisé	102
Figure 3-8. Absorption du CO ₂ dans H ₂ O à 8°C et N _L =153rpm.....	103
Figure 3-9. Corrélation de l'hydrodynamique de la cellule	104
Figure 3-10. Profil d'absorption du CO ₂ dans une solution de MEA 4,9mol.L ⁻¹ à 20°C dans la cellule de Lewis.....	106
Figure 3-11. Traitement mathématique des courbes d'absorption	106
Figure 3-12. Traitement graphique des résultats pour une solution de MEA 4,9mol.L ⁻¹ à 20°C : Pente à l'origine	107
Figure 3-13. Répétabilité de mesures réalisées sur une solution de MEA à 1,91mol.L ⁻¹ (11,7% massique).....	108
Figure 3-14. Absorption du CO ₂ dans de la soude (traitement pente à l'origine).....	110
Figure 3-15. La pente à l'origine en fonction du nombre de moles de CO ₂ absorbées à 10°C	111
Figure 3-16. La pente à l'origine en fonction du nombre de moles de CO ₂ absorbées (a) 25°C (b) 40°C	112
Figure 3-17. Comparaison de l'absorption du CO ₂ dans une solution de NaOH à 1M et à différentes températures.	113
Figure 3-18. Comparaison entre le modèle avec les données de la littérature et l'expérimental pour l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de NaOH à 10°C et 1mol.L ⁻¹ ...	118
Figure 3-19. Schéma descriptif du programme utilisé	119

Figure 3-20. Organigramme de l'algorithme génétique (Balland et al. 2000)	120
Figure 3-21. Comparaison entre le modèle et l'expérimental	121
Figure 3-22. Variation de la concentration des différentes espèces présentes dans la cellule de Lewis	122
Figure 3-23. Variation de constantes cinétiques estimées en fonction de la température et de la force ionique.....	123
Figure 3-24. Comparaison des résultats avec ceux de la littérature à 25°C	123
Figure 3-25. Coefficient de diffusion du CO ₂ dans une solution de soude en fonction de la force ionique et de la température	125
Figure 3-26. Comparaison des coefficients de diffusion à 25°C.....	127
Figure 3-27. Résultat du programme de calcul de la variation du coefficient de diffusion du CO ₂ en fonction du taux de charge pour une solution de 2M de NaOH à 10°C	128
Figure 3-28. Résultat du programme de calcul du coefficient de diffusion du CO ₂ dans une solution de soude à différentes températures et concentrations	129
Figure 3-29. Comparaison de l'absorption du CO ₂ dans une solution de MEA 30% à différentes températures	132
Figure 3-30. Comparaison de l'absorption du CO ₂ à 25°C et à différentes concentrations de MEA	133
Figure 3-31. Influence de l'acide formique et acétique sur l'absorption du CO ₂ dans une solution de MEA à 4,9mol.L ⁻¹ (30%massique) à 25°C.....	135
Figure 3-32. Influence de l'acide sulfurique sur l'absorption du CO ₂ dans une solution de MEA à 4,9mol.L ⁻¹ (30%massique) à 25°C	137

Figure 3-33. Influence du sulfate de sodium sur l'absorption du CO ₂ dans une solution de MEA à 4,9mol.L ⁻¹ (30%massique) à 25°C	138
Figure 3-34. Comparaison de l'absorption du CO ₂ dans des solutions vieilles avec des solutions de MEA à différentes concentrations à 25°C.....	139
Figure 3-35. Comparaison des constantes cinétiques avec celles de la littérature	143
Figure 3-36. Comparaison de différentes corrélations afin de déterminer les coefficients de diffusion pour une solution de MEA à 4,9mol.L ⁻¹	144

Liste des tableaux

Tableau 0-1. Répartition des émissions de dioxyde de carbone par régions en France (Lecomte et al. 2009)	19
Tableau 1-1. Tableau comparatif des différents contacteurs.....	30
Tableau 1-2. Comparaison des constantes de Henry à 25°C ([bmim][PF ₆] : 1- <i>N</i> -butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate).....	32
Tableau 1-3. Tableau comparatif des principaux solvants pour le captage du CO ₂ en postcombustion (n.c. non-communicé)	33
Tableau 1-4. Procédés de postcombustion (Bailey et Feron 2005; Lemaire et al. 2011; Valenti et al. 2009).....	37
Tableau 1-5. Exemples de projets de captage de CO ₂ en Europe(Global CCS INSTITUTE 2012).....	38
Tableau 1-6. Tableau comparatif des compositions des fumées de différentes industries (Lecomte et al. 2009, Aouini 2012)	40
Tableau 2-1. Principales expériences sur la dégradation de la MEA au cours de la décennie 2002-2012.....	59
Tableau 2-2. Comparaison entre les deux méthodes de mesure (sonde polarographique VS méthode de Winkler).....	66
Tableau 2-3. Solution préparée pour l'analyse pour le triplet MEA/H ₂ O/CO ₂	67
Tableau 2-4. Solution préparée pour l'analyse pour le triplet MEA/H ₂ O/impureté	69
Tableau 2-5. Étude de dégradation réalisée.....	75
Tableau 2-6. Descriptions des moyens analytiques	76

Tableau 3-1. Principaux dispositifs de laboratoire	89
Tableau 3-2. Caractéristiques des régimes réactionnels.....	97
Tableau 3-3. Domaine de validité de l'équation 3-20	105
Tableau 3-4. Expériences réalisées dans le système CO ₂ /NaOH/H ₂ O.....	109
Tableau 3-5. Contribution des cations, anions et gaz en m ³ .kmol ⁻¹ (Pohorecki et Moniuk 1988; Weisenberger et Schumpe 1996) n.d.: non disponible.....	115
Tableau 3-6. Données inconnues, présentes dans la littérature et objectif de l'étude pour le système NaOH/H ₂ O/CO ₂	117
Tableau 3-7. Constante cinétique entre le dioxyde de carbone et l'hydroxyde de sodium à 20°C dans la littérature.....	124
Tableau 3-8. Comparaison du coefficient de diffusion du CO ₂ dans une solution hydroxyde de sodium avec les corrélations de la littérature	126
Tableau 3-9. Expériences réalisées pour le système CO ₂ /MEA/H ₂ O	131
Tableau 3-10. Expériences réalisées dans le système CO ₂ /MEA/H ₂ O/Impuretés	134
Tableau 3-11. Données inconnues, présentes dans la littérature et objectif de l'étude.....	142

Liste des annexes

Annexe 1. Liste des produits de dégradation de la MEA.....	170
Annexe 2. Mesure de l'oxygène dissous dans des solutions de MEA à différentes concentrations et températures	173
Annexe 3. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique à différentes températures et taux de charge	174
Annexe 4. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique en présence d'acide nitrique	175
Annexe 5. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique en présence d'acide sulfurique	176
Annexe 6. Protocole de la chromatographie cationique.....	177
Annexe 7. Protocole de la chromatographie anionique.....	178
Annexe 8. Protocole de l'ICP-AES	179
Annexe 9. Liste des brevets antioxydants	180
Annexe 10. Expérience réalisé afin de terminer l'hydrodynamique du réacteur	181
Annexe 11. Données inconnues, présent dans la littérature et objectif de l'étude	182
Annexe 12. Résultat de programme de calcul pour le coefficient de diffusion en fonction du taux de charge (a) 10°C (b) 25°C (c) 40°C	183

Introduction générale

Le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) a été créé en 1988 afin d'évaluer de manière objective l'influence des activités humaines sur le changement climatique. Leurs rapports (IPCC 2007) ont permis d'émettre des prévisions de température selon plusieurs scénarii : une croissance rapide (Scénario A) et une croissance comprenant une durabilité environnementale (Scénario B). La figure 0-1 représente la prévision de l'accroissement de la température terrestre jusqu'en 2100 selon ces différents scénarii. Cette prévision varie de $+1,5^{\circ}\text{C}$ à $+6^{\circ}\text{C}$.

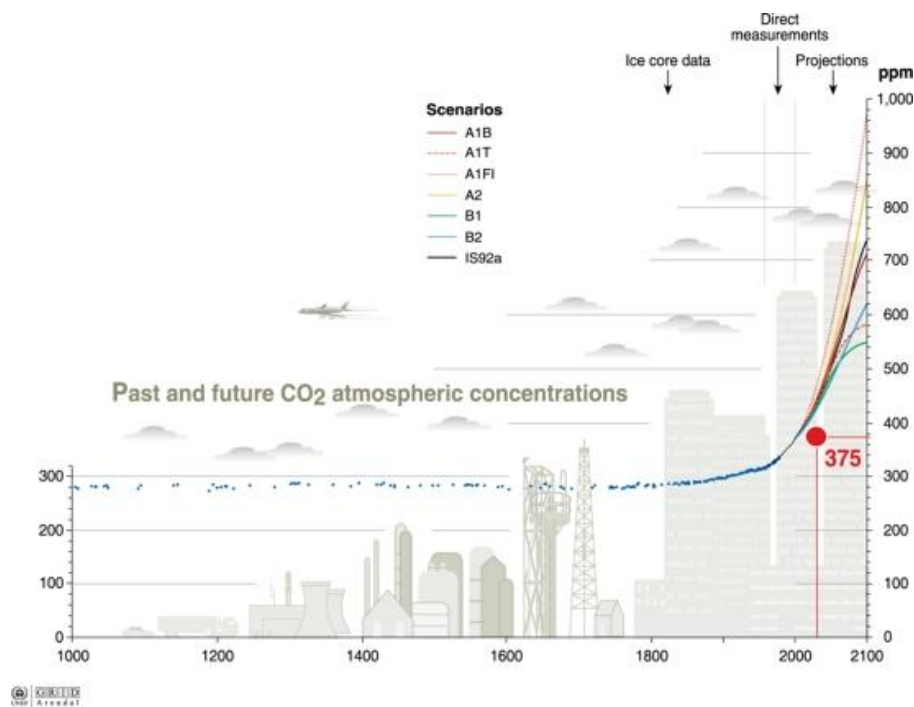


Figure 0-1. Prévision de la variation de la température à la surface de la Terre jusqu'en 2100 (Rekacewicz et al. 2012)

La figure 0-2 représente la variation du niveau de la mer depuis 1870 et la prévision pour le siècle prochain.

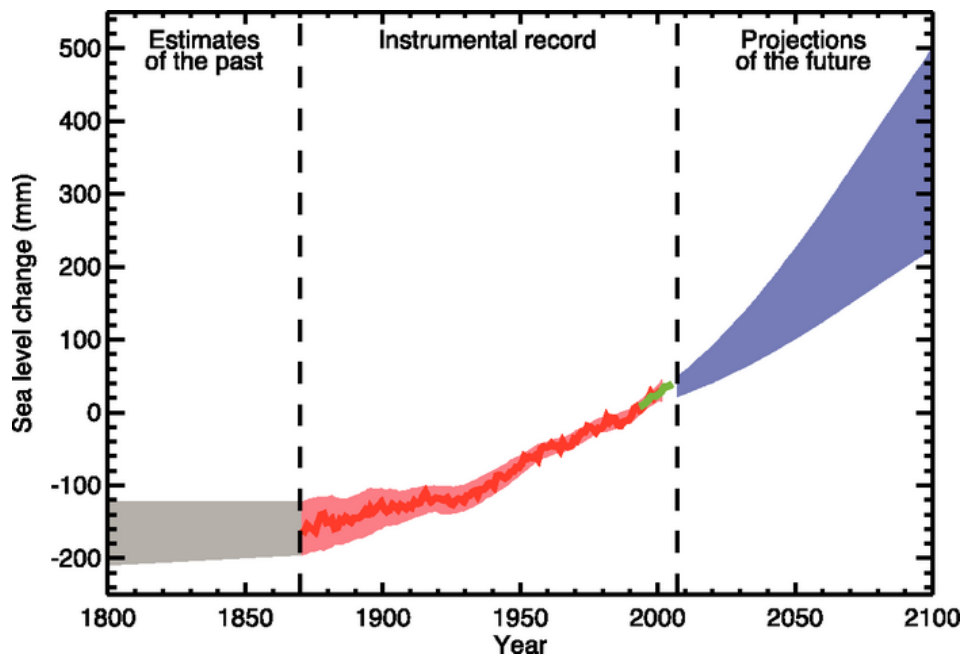


Figure 0-2. Niveau de la mer (IPCC 2007)

Une augmentation du niveau de la mer est observée depuis 1900 et ce phénomène s'accroît en suivant les prévisions. La comparaison entre les figures 0-1 et 0-2 montre qu'à partir de 1900, l'augmentation du niveau de la mer suit celle de la température terrestre. La montée du niveau de la mer est l'une des conséquences de l'augmentation de la température. L'impact du changement climatique a été évalué de manière exhaustive par le GIEC dans l'un de ses rapports (Watson et al. 1997). Dans le cas de l'Europe, plusieurs conséquences ont été recensées :

- Inondation des zones en dessous du niveau de la mer
- Déplacement des zones climatiques
- Sécheresse de certaines zones, etc.

Tous ces changements ont une influence sur les activités humaines, notamment l'agriculture. Cette dernière est sensible aux variations de température et de pluviosité. L'origine de ces bouleversements est la modification de l'effet de serre lié à un changement de la composition atmosphérique.

L'effet de serre est un phénomène naturel. Il permet d'emprisonner l'énergie d'une partie du rayonnement solaire, ce qui augmente la température à la surface de la Terre. Cela est dû à une couche de gaz (gaz à effet de serre). Les gaz à effet de serre sont nombreux. Les

émissions de certains d'entre eux tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), le chlorofluorocarbure (CFC) et le tétrachlorométhane (CCl_4) ont augmenté à cause de l'activité humaine (Watson et al. 1992). Leurs parts dans l'émission de gaz à effet de serre d'origine anthropique sont représentées dans la figure 0-3.

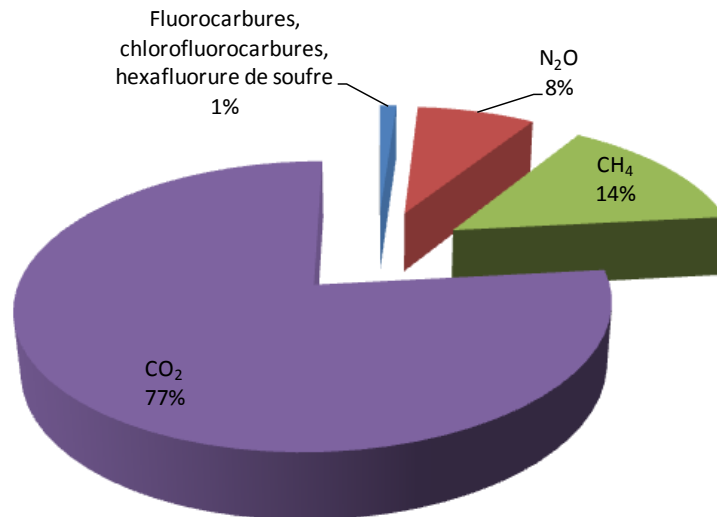


Figure 0-3. Part des gaz à effet de serre de source anthropique dans les émissions en 2004 (IPCC 2007)

Le dioxyde de carbone est le gaz le plus émis dans les sources anthropiques. Il représente 77% des émissions de gaz à effet de serre et trouve son origine dans l'utilisation de l'énergie fossile. La concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter, et ce depuis le début de l'ère industrielle. Elle a récemment atteint 400 ppm (juin 2012) (ESRL Web Team et US Department of Commerce 2012). La figure 0-4 représente les différents scénarii proposés par le GIEC sur l'évolution de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

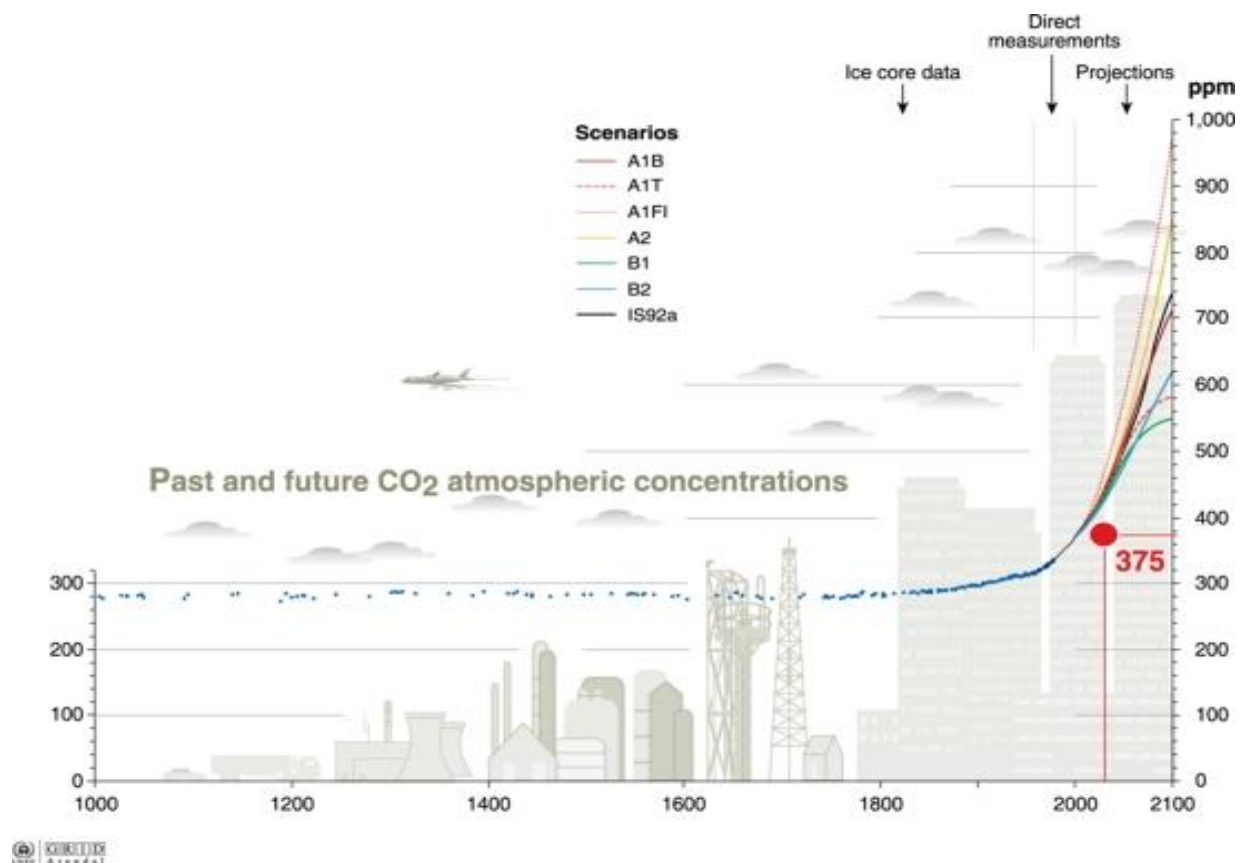


Figure 0-4. Prévision de l'évolution de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère (Rekacewicz et al. 2005)

Quelque soit le scénario proposé par le GIEC, l'augmentation de la concentration du CO₂ semble inévitable. Le plus pessimiste des scénarii (croissance économique A2) prévoit une concentration du CO₂ à plus de 800 ppm à la fin du XXI^{ me} siècle si aucune mesure n'est prise. Les autres scénarii ( nergie renouvelable B) prévoient une stabilisation de l'augmentation du CO₂ grâce aux différentes mesures prises. Afin de limiter l'émission du CO₂, les signataires du traité de Kyoto, dont la France fait partie, ont l'objectif de réaliser un programme visant à réduire l'émission des gaz à effet de serre.

La figure 0-5 représente les émissions des dix pays les plus grands émetteurs de CO₂ et celle de la France (Commissariat général au développement durable 2010).

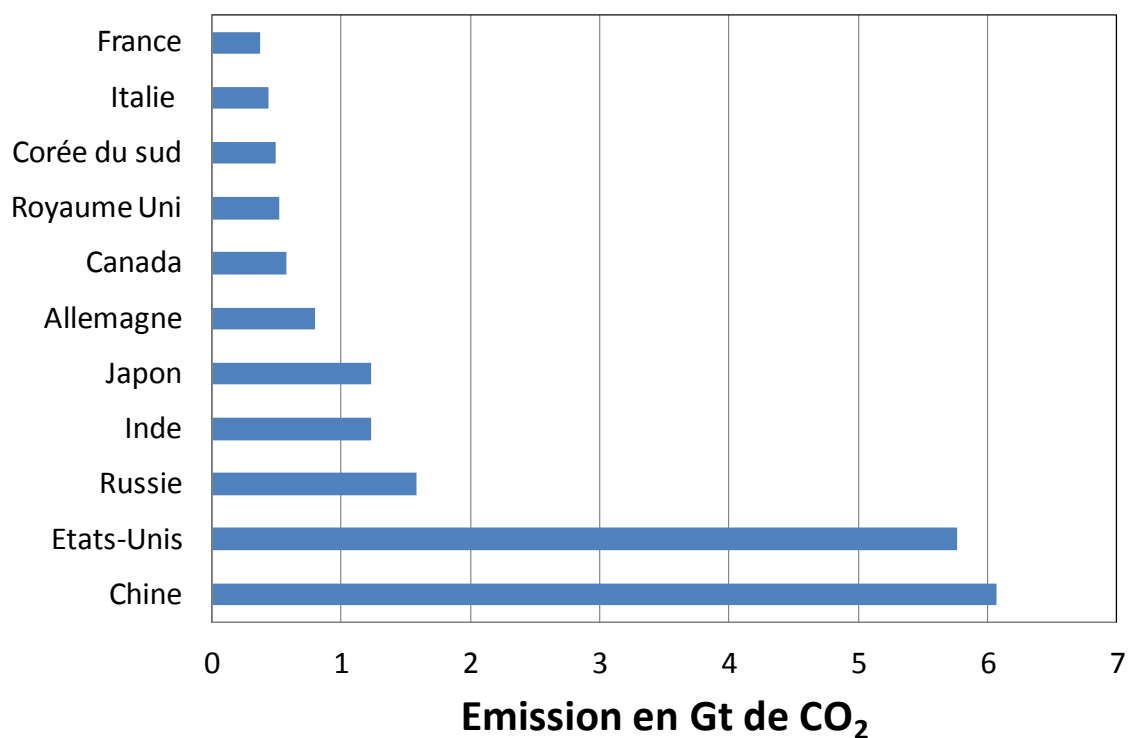


Figure 0-5. Les émissions des dix plus grands émetteurs de CO₂ et celle de la France (Commissariat général au développement durable 2010)

D'après cette figure, les deux plus gros émetteurs mondiaux de dioxyde de carbone sont les États-Unis et la Chine. Dans le cas de l'Europe, la France est l'un des pays d'EU ayant le plus faible taux d'émission.

Le tableau 0-1 représente la répartition des émetteurs en France et leurs émissions qui sont reportées par régions.

Région	Émetteurs		Émissions	
	Nombre	%	MtCO ₂	%
Alsace	11	5	2,8	2%
Aquitaine	14	6	3,8	3%
Auvergne	3	1	0,6	0%
Basse-Normandie	1	0	0,3	0%
Bourgogne	3	1	1,2	1%
Bretagne	2	1	0,2	0%
Centre	5	2	1,1	1%
Champagne-Ardenne	5	2	1,3	1%
Corse	2	1	0,9	1%
Franche-Comté	4	2	1,2	1%
Haute-Normandie	19	8	17,1	13%
Ile de France	31	13	10,7	8%
Languedoc-Roussillon	6	2	2,1	2%
Limousin	2	1	1	1%
Lorraine	26	11	21,4	16%
Midi-Pyrénées	6	2	2,3	2%
Nord-Pas-de-Calais	27	11	22,4	17%
PACA	30	12	25,6	19%
Pays de la Loire	5	2	8,1	6%
Picardie	9	4	1,5	1%
Poitou-Charentes	4	2	2,2	2%
Rhône-Alpes	29	12	7,7	6%
Total	244	100	135,5	100%

Tableau 0-1. Répartition des émissions de dioxyde de carbone par régions en France (Lecomte et al. 2009)

La région Haute-Normandie représente 13% des émissions françaises du dioxyde de carbone (avec 17,1 Mt CO₂) avec 8% des émetteurs. Elle se place derrière la région Provence-Alpes-Côte d’Azur (19%) et le Nord-Pas-de-Calais (17%).

La figure 0-6 illustre les différents secteurs émetteurs de dioxyde de carbone en France.

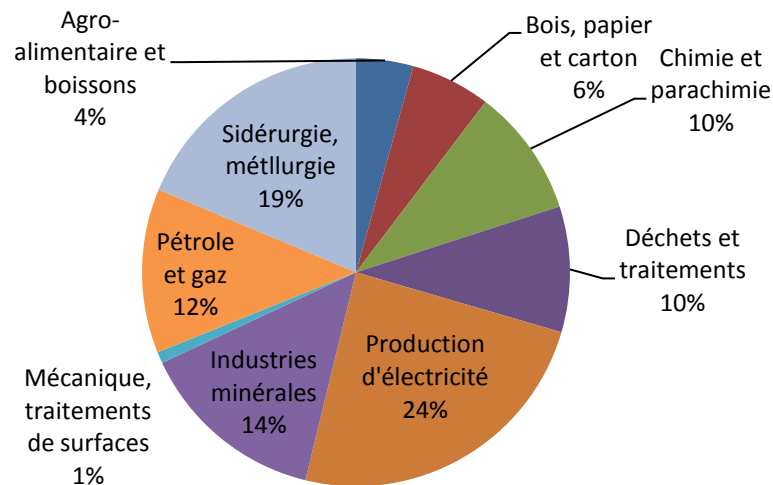


Figure 0-6. Répartition en pourcentage des émissions de dioxyde de carbone par secteur industriel en France (Lecomte et al. 2009)

En France, le premier émetteur est le secteur de la production d'électricité (24%). Ce chiffre s'élève à 70% au niveau mondial (Coussy 2009). Cela est notamment dû à l'importance du parc nucléaire dans la production de l'électricité en France. Les autres principaux émetteurs sont l'industrie de la sidérurgie (19%), l'industrie minérale (14%), le pétrole (12%) et le traitement des déchets (10%).

Afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'industrie, plusieurs solutions peuvent être mises en place :

- Maitrise énergétique : Identification des économies énergétiques et la mise en œuvre des technologies à sa réalisation. Utilisation rationnelle de l'énergie.
- Utilisation d'énergie renouvelable : Utilisation d'autres ressources énergétiques ayant un impact environnemental faible (éolien, solaire, etc.)
- Efficacité énergétique dans les procédés : Amélioration des procédés pour une meilleure conversion énergétique

- Captage du CO₂: Captage du CO₂ sur les plus gros émetteurs fixes tels que les industries puis le stocker dans des réservoirs (souterrains ou océaniques) ou le réutiliser dans des industries demandeuses de CO₂ (industries chimiques).

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons au captage du dioxyde de carbone afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Différents programmes mondiaux tels que *CO₂ Enhanced Separation and Recovery* (CESAR) ou *Luminant Carbon Management Program* étudient les techniques de séparation de gaz afin de déterminer la faisabilité de ces derniers pour la maîtrise des émissions de dioxyde de carbone.

L'objectif du projet est de récupérer le dioxyde de carbone à la sortie des fumées de combustion d'un incinérateur de déchets dangereux afin de le réutiliser. Ce projet est réalisé en partenariat entre le Laboratoire de Sécurité et Procédé Chimique (LSPC) et VEOLIA Environnement. Plus précisément au sein de VEOLIA Environnement, trois acteurs coexistent : Veolia Environnement et Recherche Innovation (VERI), SARP INDUSTRIES (spécialiste du traitement des déchets) et SEDIBEX (Site industriel d'incinérateurs des déchets dangereux choisi pour installer l'unité de captage). Cette thèse a été soutenue par l'Etat et la région Haute Normandie grâce à des Fonds Européen de Développement Régional (FEDER). Afin de capter le dioxyde de carbone, un procédé de traitement des fumées doit être mis en place. Ce procédé est un ensemble d'unités industrielles permettant le captage de dioxyde de carbone dans les fumées en postcombustion d'un incinérateur de déchets dangereux.

La plupart des études réalisées dans la littérature sur le procédé de captage du dioxyde de carbone en postcombustion concernent le traitement des fumées de centrale à charbon ou à gaz, mais ces dernières ont une composition de fumées différentes de notre cas. Un travail préliminaire a été réalisé au LSPC à l'INSA de Rouen. Ce travail a permis la mise en place d'une unité pilote de captage de dioxyde de carbone en postcombustion. Cette dernière est opérationnelle et teste la stabilité du procédé dans le cas d'un traitement de fumées spécifiques d'un incinérateur de déchets dangereux à Sandouville (SEMEDI/SEDIBEX). Des études ont été réalisées sur l'impact de différents paramètres de fonctionnement (rapport des

débits gaz sur liquide, température d'entrée, etc.) sur les performances (taux de captage et énergie de régénération) de l'unité de captage (Aouini 2012).

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'impact de la composition des fumées d'incinérateurs de déchets industriels dangereux sur la stabilité chimique du procédé. Elle s'oriente sur deux axes. Le premier est l'étude de l'influence de la spécificité des fumées sur la dégradation du solvant. Le second est l'étude de l'influence de la présence d'impuretés dans le solvant sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone. Ce manuscrit présente les résultats des travaux réalisés au cours de la thèse. Ce dernier est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte de l'étude avec un état de l'art sur le captage du dioxyde de carbone. Elle présente les différentes technologies de séparation de gaz, leurs avantages et inconvénients. Cela permet d'expliquer les raisons du choix d'un procédé de captage absorption/désorption utilisant un solvant aminé pour traiter les fumées en postcombustion. Et pour finir, les différentes causes de dégradation des performances du procédé seront présentées et l'une d'elles (perte de solvant) sera étudiée dans le chapitre 2.

Le second chapitre traite de la dégradation du solvant utilisé dans le procédé de captage en postcombustion. Sur le long terme, cette dernière a un impact sur les performances du procédé et peut être génératrice de déchets. Un état de l'art spécifique à la dégradation de la MEA a été réalisé afin de localiser les pertes de solvants et de déterminer les produits de dégradations potentiels. La réalisation de la bibliographie a attiré notre attention sur des lacunes dans la littérature.

La première concerne des données manquantes sur les concentrations en oxygène dissous. Ces données sont importantes, car l'oxygène dissous est à l'origine de l'oxydation de la MEA. Des expériences ont été réalisées afin de compléter les données de la littérature.

Et la seconde est le nombre très important de produits de dégradation répertoriés dans la littérature. Beaucoup de références correspondent à des conditions opératoires extrêmes (température et pression) et à la présence d'additifs particuliers (amines, sels, etc.) Une deuxième étude a donc été nécessaire pour identifier les produits majoritaires dans nos conditions opératoires. Au troisième chapitre, l'influence de ces impuretés sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone dans le solvant aminé sera précisée.

En effet, le troisième chapitre concerne l'étude cinétique du système et l'impact des impuretés telles que l'oxyde de soufre présent dans les fumées et produits de dégradation sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone. Un état de l'art spécifique sur ce sujet a été réalisé afin de déterminer les dispositifs de mesures cinétiques existants. Ce qui a permis de définir un cahier des charges spécifique pour la conception et la réalisation d'un réacteur agité type cellule de Lewis. Celui-ci a été choisi suite à un cahier de charge spécifique. Des mesures de vitesse d'absorption ont été réalisées avec ce dispositif afin de déterminer l'impact des différentes impuretés sur la vitesse cinétique d'absorption.

Chapitre 1. État de l'art sur le captage du dioxyde de carbone

Dans ce chapitre, nous allons exposer l'état de l'art sur le captage du dioxyde de carbone. Les différentes technologies du captage du dioxyde de carbone seront présentées. Nous allons comparer les caractéristiques des fumées de différents types de postcombustion. Cela nous permettra d'expliquer la raison du choix de la technologie utilisée et d'identifier les facteurs diminuant les performances de ce procédé.

I. Les technologies du captage du dioxyde de carbone

Plusieurs types de combustion existent afin de récupérer l'énergie provenant des sources fossiles : l'oxycombustion, la précombustion et la postcombustion. Selon le type de fumées à traiter, différentes technologies de captage du dioxyde de carbone sont préconisées. La figure 1-1 présente les technologies de séparation du dioxyde de carbone dans le cas de la combustion du charbon. Elle illustre les modes de combustion, la récupération d'énergie et le traitement des effluents gazeux.

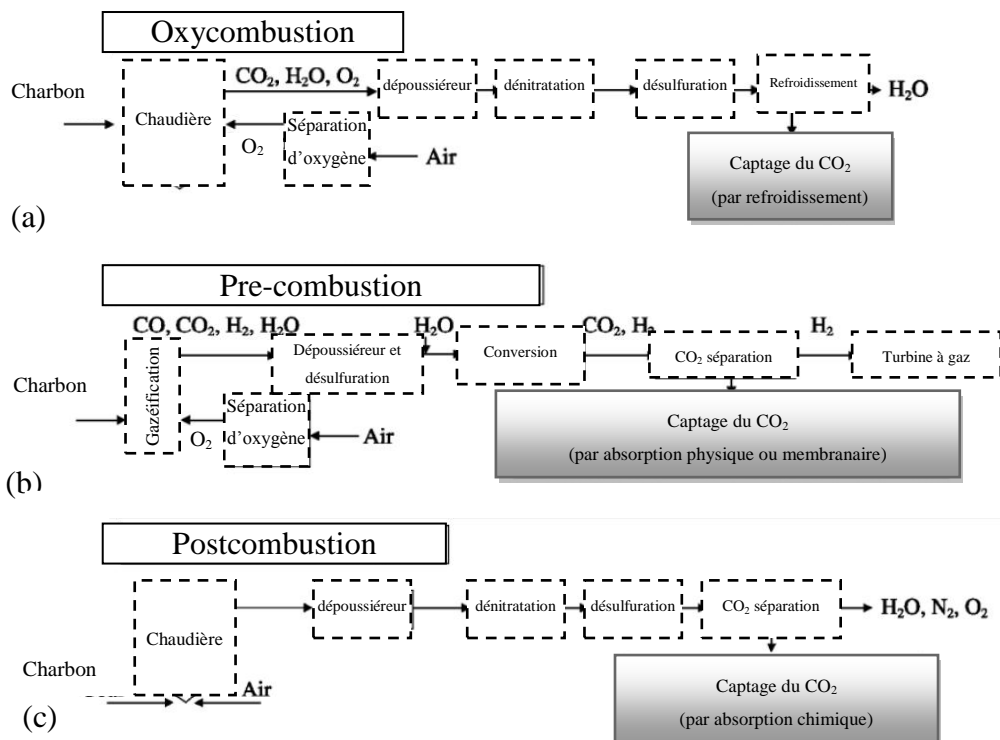


Figure 1-1. Technologies de séparation du CO₂ (a. Oxycombustion / b. Precombustion / c. Postcombustion)
(Murai et Fujioka 2008)

L'oxycombustion s'articule autour d'une unité de purification de l'air permettant d'obtenir un flux de dioxygène pur. Ce dernier réagit avec le combustible pour produire un flux gazeux essentiellement composé de dioxyde de carbone. Après avoir traité le flux gazeux pour enlever la poussière ainsi que les oxydes d'azote et de soufre, un procédé de séparation est mis en place pour obtenir un flux de dioxyde de carbone ayant une grande pureté. L'une des caractéristiques des fumées provenant de l'oxycombustion est notamment une forte pression partielle en dioxyde de carbone. La technologie la plus adaptée pour ce type de fumées est la cryogénie, car elle permet de purifier le flux de dioxyde de carbone des impuretés.

En précombustion, un combustible primaire réagit avec de l'air ou de l'oxygène pour produire de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone, qui peuvent être traités afin d'obtenir un flux gazeux composé d'hydrogène et du dioxyde de carbone (15 à 60% en volume). Le dioxyde de carbone est ensuite séparé et l'hydrogène est utilisé comme source énergétique, avec l'eau comme sous-produit de combustion. Les technologies par absorption physique ou membranaire sont les plus adaptées pour ce type de fumée.

Les procédés de captage du dioxyde de carbone en postcombustion permettent de traiter les fumées de combustion entre un combustible et l'air. Le procédé de séparation de dioxyde de carbone peut être placé après les unités de traitement des fumées pour enlever la poussière, les oxydes de soufre et d'azote. Ce type de fumées a une teneur en dioxyde de carbone plus faible que les deux précédentes (oxycombustion et précombustion).

Dans le cas du procédé du captage en postcombustion, différentes technologies existent et permettent la séparation du dioxyde de carbone des autres composants (N_2/O_2 /etc.) dans le flux de fumées à traiter. Les différentes technologies existantes sont présentées dans la figure 1-2.

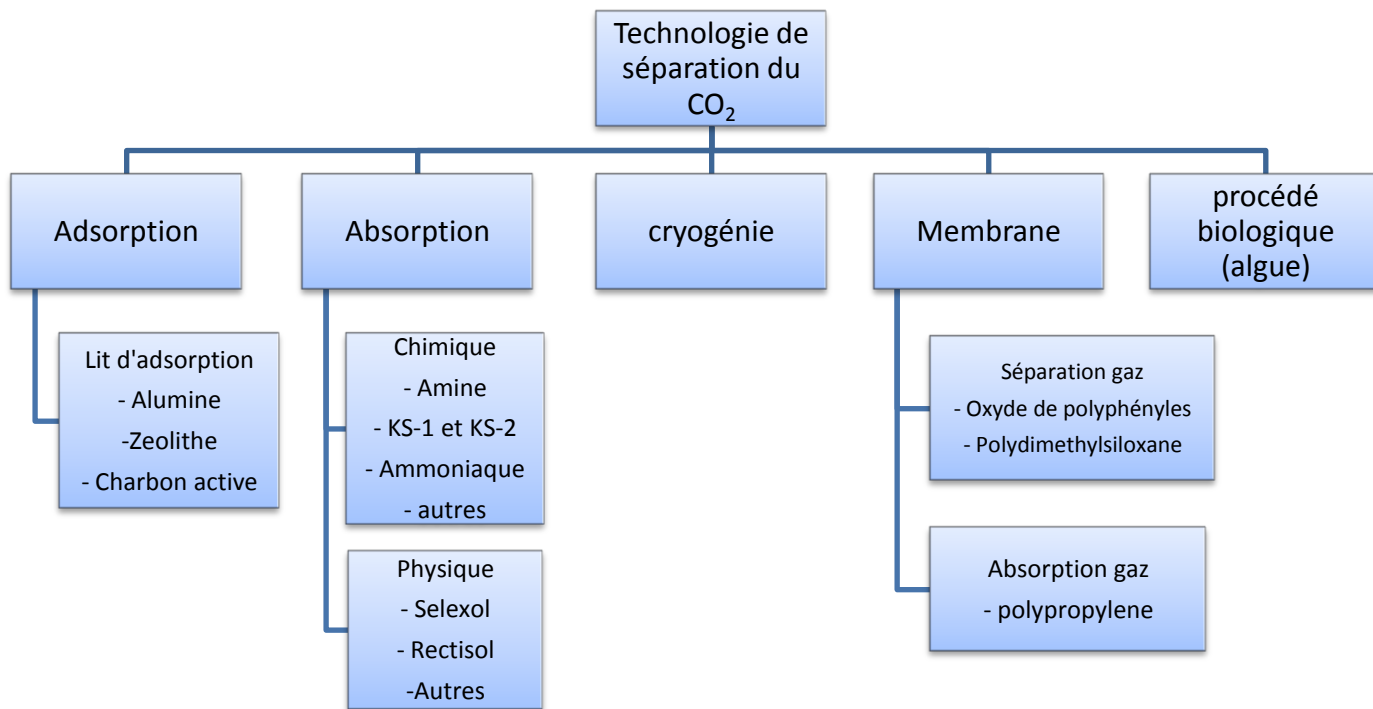


Figure 1-2. Technologie de séparation du CO₂ en postcombustion (Rao et Rubin 2002)

L'adsorption est un phénomène d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ils peuvent notamment être liés par des interactions de type Van der Waals. Dans le cas du traitement du dioxyde de carbone, nous pouvons utiliser une zéolithe afin d'adsorber spécifiquement le dioxyde de carbone. La phase de régénération de l'adsorbant permet de libérer le dioxyde de carbone capté (Ebner et Ritter 2009). Cette technologie est plus destinée à traiter les traces de dioxyde de carbone dans le flux gazeux (ex : flux d'éthylène pour la production de polyéthylène). La présence de vapeur d'eau pénalise ce procédé à cause de la très grande affinité de la plupart des zéolithes pour l'eau.

L'absorption est le transfert d'un gaz dans un liquide. Elle peut être de deux types. La première, l'absorption physique est la dissolution du gaz dans le liquide et elle dépend de la pression du gaz et de sa solubilité dans le solvant et de la pression partielle du gaz au contact du liquide.

La deuxième est l'absorption chimique. En plus de la dissolution du gaz dans le liquide, le gaz dissous réagit avec le solvant. La réaction avec le solvant accélère la vitesse d'absorption de ce dernier (Roizard et al. 1997). Cette technologie est recommandée pour les fumées en

postcombustion, car elle permet de traiter d'importants volumes de gaz sur une large gamme de pressions partielles en dioxyde de carbone.

Le procédé de cryogénie consiste à faire passer la molécule de l'état gazeux à l'état liquide ou solide en abaissant la température. Cette technologie est adaptée pour des fumées ayant une forte concentration de dioxyde de carbone et peu ou pas de vapeur d'eau (ex : purification du CO₂) (Lecomte et al. 2009).

La séparation membranaire permet de laisser passer le gaz désiré à travers une membrane sélective. Le taux de captage concernant cette technologie est meilleur lorsque la pression partielle en dioxyde de carbone est élevée dans la phase gazeuse. Il dépend du gradient de concentration de part et d'autre de la membrane (Kohl et Nielsen 1997).

Des algues peuvent être utilisées afin de capter le dioxyde de carbone. Les algues se développent en utilisant le dioxyde de carbone présent dans la phase gazeuse. Par la suite, le solvant composé d'algues peut servir de biomasse. Cependant, le solvant aura une faible valeur énergétique, car ce dernier contient une grande quantité d'eau (Aresta et al. 2005).

Ce travail s'est plus particulièrement intéressé à la technologie de captage du dioxyde de carbone en postcombustion utilisant une boucle d'absorption/désorption par un solvant aminé en lien avec l'étude précédente à l'échelle pilote au laboratoire LSPC (Aouini 2012).

II. Captage du dioxyde de carbone par un procédé absorption/désorption

Prosper Antoine Payerne naît à Theyss le 27 février 1806. Après de brillantes études de médecine, il s'installe rue Très-Cloîtres à Grenoble, puis rejoint Paris en 1840 et très vite s'intéresse au monde sous-marin.

L'ingénieur américain Robert Fulton avait construit la première ébauche de sous-marin, mais son prototype ne pouvait être exploité, car il ne possédait aucun système pour régénérer l'atmosphère à l'intérieur du submersible. Prosper Antoine Payerne avait résolu ce problème

en parvenant à épurer l'air contenu dans des "cloches à plongeurs" qu'il venait de mettre au point.

Entre octobre 1841 et mai 1842, Payerne et l'ingénieur et général Paisley mettent au point pour la East & West Indian Compagny un appareil actionné par une manivelle permettant d'absorber le gaz carbonique grâce à de la chaux et de régénérer l'air en oxygène par l'utilisation du superoxyde de potasse ou de manganèse. Les essais réalisés à l'institution polytechnique de Londres concluent à une autonomie de respiration de trois heures, puis de sept heures. En 1844, il consacre une partie de sa fortune personnelle à financer la mise en chantier du premier véritable sous-marin jamais construit dans le monde.

Les premiers procédés (Absorption/Désorption) à base de solvants aminés ont été mentionnés par Bottoms (1930) dans le brevet N° US1783901. L'objectif dans ces études était de réduire les émissions de dioxyde de carbone des fumées de combustion sur des centrales électriques à charbon ou sur du traitement de gaz naturel pour l'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone.

1. Principe

Le procédé absorption/désorption pour le captage du CO₂ en postcombustion est composé de deux unités principales, schématisé figure 1-3.

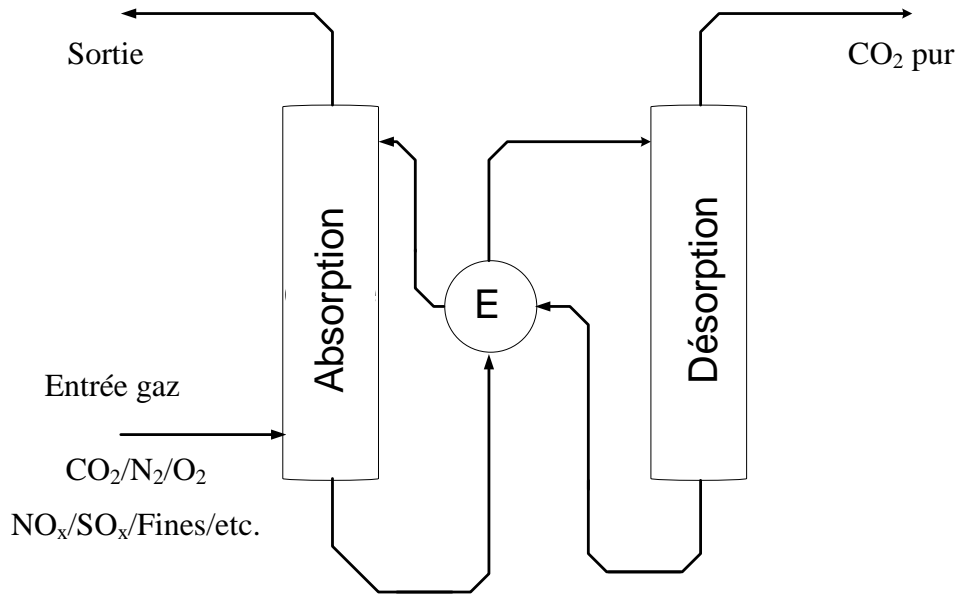


Figure 1-3. Schéma d'un procédé absorption/désorption du captage de CO₂ en postcombustion (E : échangeur)

Ces unités sont la colonne d'absorption et la colonne de désorption. La fumée, composée de CO₂, O₂ et N₂ principalement, passe par une colonne d'absorption à contre-courant du solvant. Par un mécanisme de transfert de matière gaz-liquide, le dioxyde de carbone est absorbé par le solvant. Ce solvant chargé en dioxyde de carbone passe dans la colonne de désorption où il est porté à ébullition à l'aide d'un bouilleur. Le dioxyde de carbone désorbé est récupéré en tête de colonne de désorption.

2. Contacteurs gaz-liquide

Dans le cas du procédé absorption/désorption en postcombustion, la colonne d'absorption est importante. L'efficacité de la colonne dépend de sa taille et du type de contacteur utilisé. Plusieurs contacteurs existent dans le traitement des effluents gazeux par un solvant basique. Le tableau 1-1 compare les avantages et inconvénients de ces différents contacteurs.

Contacteur	Aire interfaciale ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	Avantages	Inconvénients
Spray	10-100	Pas de perte de charge Faible coût de mise en œuvre	Ne peut pas travailler à haute pression
Membrane	0,6-5	Grande sélectivité	Efficace à haute pression
Garnissage	50-500	Grande surface d'échange	Perte de charge Moussage Garnissage cher

Tableau 1-1. Tableau comparatif des différents contacteurs

La colonne à spray permet d'émettre de fines gouttelettes. La colonne spray a une aire interfaciale allant de 10 à 100 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (Roustan 2003). Le dioxyde de carbone pénètre dans les gouttelettes par diffusion et gradient de concentration. En fonction du système chimique, la réaction d'absorption peut ne pas être assez rapide dans le cas de l'absorption du dioxyde de carbone. Ce contacteur est plus particulièrement adapté pour les opérations de désulfuration (Kohl et Nielsen 1997).

Comparé au précédent, l'utilisation des contacteurs membranaires a pour avantage de diminuer la perte en solvant par évaporation. Seul le gaz (dioxyde de carbone) passe à travers la membrane, car Il est hydrophobe. Cependant, ce type de contacteur a une petite aire interfaciale de l'ordre de 0.6 à 5 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Cette technologie peut être combinée avec un solvant aminé. La réaction entre le solvant et le dioxyde de carbone permet d'augmenter le gradient de concentration de part et d'autre de la membrane et ainsi d'accélérer la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone (Chabanon et al. 2011). La technologie des contacteurs membranaires couplés à un solvant aminé fait encore l'objet de recherches.

Les colonnes à garnissage sont classées en deux types : garnissage en vrac ou structuré avec une aire interfaciale allant de 100 à 300 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (Roustan 2004). Cependant, les nouvelles générations de garnissage structuré tel que Sepcarb[®] 4D peuvent atteindre une aire interfaciale supérieure à 400 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (Alix et al. 2011). Ce type de contacteur est préconisé pour l'absorption du dioxyde de carbone (Kohl et Nielsen 1997). La société SULZER a récemment développé une colonne à garnissage structuré ('MellapakCCTM') dédiée à l'absorption du

dioxyde de carbone permettant de réduire la taille de la colonne ainsi de diminuer le capital investissement.

3. Solvant de captage

Ce paragraphe traite les différents solvants existants permettant d'absorber le dioxyde de carbone. La figure 1-4 représente la classification des principaux solvants utilisés pour le captage du CO₂.

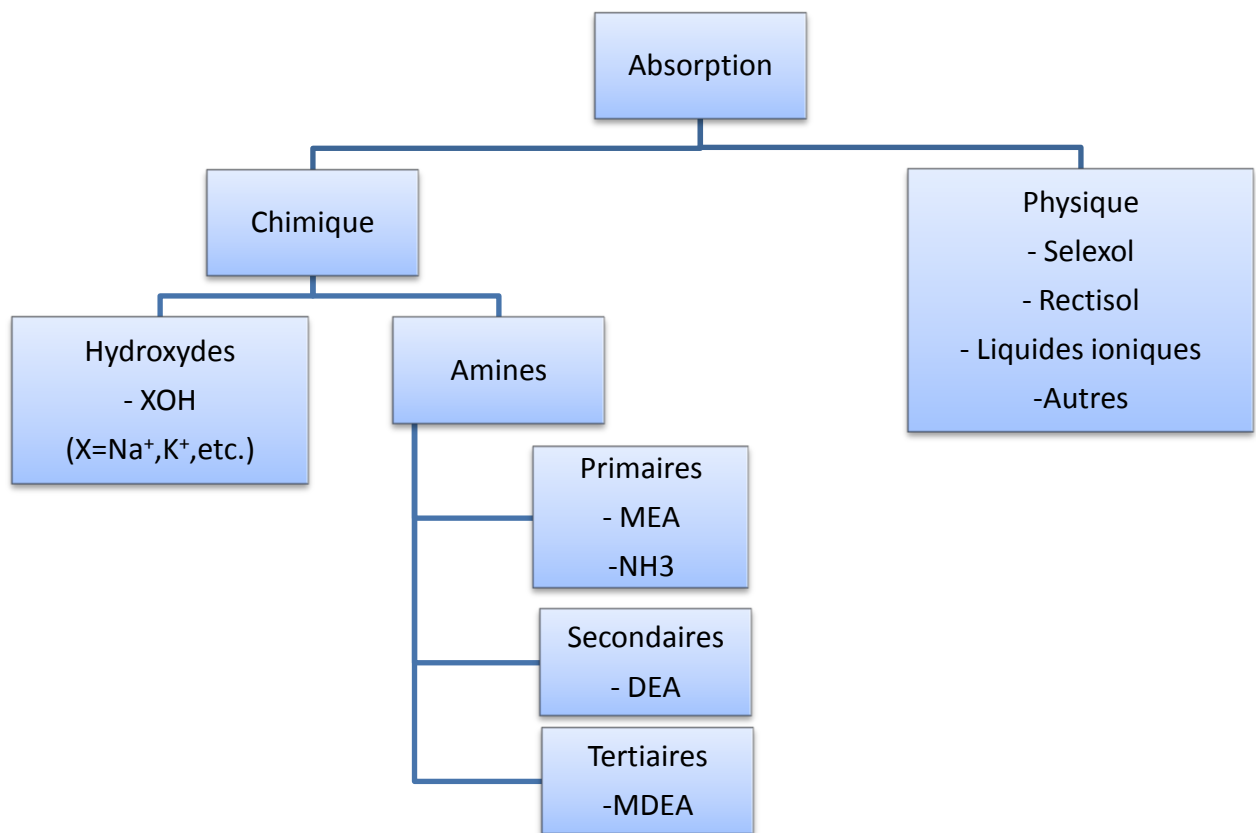


Figure 1-4. Classification des solvants pour le captage du dioxyde de carbone en postcombustion

Les solvants se classifient en deux grandes catégories : solvant physique et chimique.

Les solvants physiques concernent la physisorption. La vitesse d'absorption dépend de la solubilité du gaz dans le solvant (Miyano et Fujihara 2004). Les solvants utilisés sont par exemple le méthanol (procédé Rectisol), le carbonate de propylène (procédé Fluor Solvent) ou encore le polyéthylène de glycol diméthyléther (procédé Selexol) (Bucklin et Schendel 1984).

Ce type de solvant est souvent utilisé pour traiter des fumées à pression élevée et qui contiennent une forte concentration de dioxyde de carbone.

Récemment, des chercheurs ont étudié les solvants ioniques afin de capter le dioxyde de carbone. Ce type de solvant présente l'avantage d'avoir une faible pression de vapeur du solvant puisque celui-ci est constitué de molécules ioniques. Les liquides ioniques sont des solvants se classant dans la catégorie de la physisorption. Sur le même principe que précédemment, le dioxyde de carbone a une grande solubilité dans ces solvants. Le tableau 1-2 compare la solubilité du CO₂ dans différents solvants physiques.

Solvant	Constante de Henry (Mpa)	Références
Méthanol	16	Miyano et Fujihara 2004
Carbonate de propylène	8,2	Mantor et al. 1982
Polyéthylène de glycol diméthyléther	3,6	Henni et al. 2005
[bmim][PF ₆] (liquide ionique)	1,20	Pérez-Salado Kamps et al. 2003

Tableau 1-2. Comparaison des constantes de Henry à 25°C ([bmim][PF₆] : 1-*N*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)

La chimisorption est caractérisée par une réaction chimique entre le gaz dissous et la molécule du solvant permettant ainsi d'accélérer la vitesse du transfert de matière. Les solvants de la chimisorption sont classés en deux groupes principaux : les solvants alcalins et aminés.

Les solvants alcalins tels que les sels d'hydroxydes (NaOH, KOH, etc.) permettent de traiter les fumées chargées en dioxyde de carbone. Cependant, la régénération du solvant demande beaucoup d'énergie. L'enthalpie pour la réaction de désorption s'élève à 109,4 kJ/mol (Zeman 2007). Ce type de solvant est plutôt conseillé pour traiter les fumées contenant des traces de CO₂ (Kohl et Nielsen 1997). Il est notamment étudié pour capturer le CO₂ présent dans l'air (Lackner 2009).

Les solvants aminés sont classés en trois groupes (primaire/secondaire/tertiaire). Le groupe du solvant dépend du nombre de groupements aliphatiques sur l'atome d'azote. Ces solvants permettent de traiter d'importants volumes de gaz et ont une faible énergie de régénération.

L'avantage de l'utilisation des amines primaires est la grande réactivité de ces dernières avec le dioxyde de carbone comparativement aux amines secondaires et tertiaires.

Le tableau 1-3 compare les principaux solvants utilisés pour le captage de CO₂ en postcombustion.

	Chimisorption			
	Hydroxyde (NaOH)	Alcanolamine primaire (MEA)	Alcanolamine secondaire (DEA)	Alcanolamine Tertiaire (MDEA)
Constante cinétique (k) à 20°C (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5,17	4,42	3,73	0,004
Énergie de régénération (GJ/tCO ₂)	n.c.	4,1	n.c.	3,99

Tableau 1-3. Tableau comparatif des principaux solvants pour le captage du CO₂ en postcombustion (n.c. non-communicué) ($R_1=k[CO_2][SOLVANT]$) (Kucka et al. 2002; Alvarez-Fuster et al. 1980; Ko et Li 2000; Rinker et al. 1996; Goto et al. 2011; Amann 2007)

Parmi les solvants de la chimisorption, ceux de types alcalins ont des constantes cinétiques élevées. Cependant, ces derniers demandent une grande énergie de régénération comparée aux solvants aminés. Les solvants aminés sont classés en trois catégories (primaire, secondaire et tertiaire) et leur principale différence est la vitesse de réaction entre le dioxyde de carbone et le solvant. Les alcanolamines de types primaires ont une réactivité plus grande et une énergie de régénération semblable à celles des amines secondaires ou tertiaires. Parmi les solvants aminés de type primaire, la molécule de MEA a été choisie en tant que référence dans la littérature. Les caractéristiques des nouveaux solvants (solubilité du dioxyde de carbone, vitesse d'absorption, énergie de régénération, etc.) sont alors comparées à une solution de MEA de concentration 30% massique dans l'eau.

Historiquement, la molécule MEA a été utilisée pour capter le sulfure d'hydrogène (H₂S), (Kohl et Nielsen 1997) car elle présente une grande réactivité. Cependant, elle possède des

inconvenients tels que sa dégradation au cours du fonctionnement et son pouvoir corrosif. Ce dernier sera étudié ultérieurement, car il a également une incidence sur la stabilité de la molécule.

Il existe d'autres solvants pour le captage du CO₂ en postcombustion. En particulier, l'ammoniac qui quant à lui est considéré comme une amine primaire. Une solution d'ammoniaque possède une grande réactivité avec le dioxyde de carbone et une grande résistance à la dégradation. Cependant, sa grande volatilité oblige à travailler à basse température et sa toxicité importante demande des précautions. Par ailleurs, on constate la formation de produits de réaction qui sont solides (NH₂COONH_{4(s)} / (NH₄)₂CO_{3(s)} / NH₄HCO_{3(s)}).

D'autres études ont été réalisées sur des mélanges de solvants. L'objectif est d'accélérer la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone, soit en augmentant sa solubilité dans le solvant, soit augmentant la vitesse de réaction entre le dioxyde de carbone et le solvant.

- Le mélange MEA+méthanol (Usabharatana et al. 2009) permet une plus grande solubilité du CO₂ dans le solvant. Cependant, sa vitesse de réaction est fortement réduite. Ceci est notamment dû à un échange plus difficile de proton dans le solvant hybride que dans le solvant aqueux.
- Comparé au cas précédent, les mélanges de solvants aqueux composés de plusieurs molécules actives ont pour objectif d'augmenter la vitesse de réaction. On pourra citer les mélanges MEA+NaOH, amine+piperazine (Liu et al. 2012; Dugas et Rochelle 2011) ou encore MEA+AMP (Sakwattanapong et al. 2009).

Récemment, un nouveau solvant (appelé 'Demixing solvents') a été développé (Raynal et al. 2011a). Ce solvant se sépare en deux phases lorsque le dioxyde de carbone est capté. L'une des phases est une phase riche en CO₂. Cette séparation entre la phase riche et pauvre en CO₂ est réalisée spontanément permettant ainsi de récupérer la phase riche afin de la régénérer de façon plus économique. Ce solvant nécessite la modification du procédé de captage du dioxyde de carbone (cf. figure 1.3) par la mise en place d'un décanteur afin de séparer la phase riche de la phase pauvre en dioxyde de carbone (Raynal et al. 2011b).

Afin d'augmenter la vitesse d'absorption, certaines études ont montré la possibilité d'utiliser les fines particules solides (ex : charbon actif) (Kordac et Linek 2006). Ces particules permettent d'augmenter le coefficient de transfert côté liquide (k_L).

4. Absorption/Désorption du dioxyde de carbone par la MEA

Le solvant le plus utilisé dans le procédé est une solution d'un mélange MEA/H₂O (30/70 % massique). Dans la littérature, la réaction entre le dioxyde de carbone et la MEA peut être décrite par deux mécanismes : le mécanisme du zwitterion décrit par Danckwerts (1979) et le mécanisme trimoléculaire décrit par Crooks et Donnellan (1989).

Le mécanisme trimoléculaire, représenté par la figure 1-5, fait intervenir trois molécules afin de réaliser la réaction.

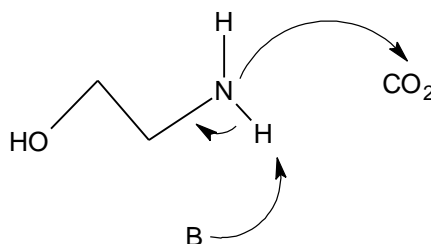


Figure 1-5. Mécanisme trimoléculaire (B : Base)

Une étude réalisée par Alvarez-Fuster et al. (1980) a montré que la réaction entre la MEA et CO₂ est cinétiquement d'ordre 2 et contredit ainsi le mécanisme trimoléculaire. Donc par la suite, le mécanisme du zwitterion sera utilisé.

Les réactions de 1-1 à 1-4 représentent le mécanisme du zwitterion lorsque le CO₂ est absorbé par le solvant (30% massique en MEA).

Autoprotolyse de l'eau :



Réaction 1-1

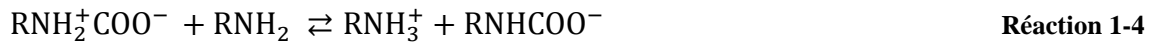
Réaction entre le CO₂ et H₂O formant l'hydrogénocarbonate :



Réaction entre le CO_2 et la MEA formant le zwitterion :



Formation du carbamate en déprotonant le zwitterion :



Le taux de charge représente le rapport du nombre de moles CO_2 absorbées par le solvant sur le nombre de moles de MEA présentes dans le solvant.

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{MEA}}} \quad \text{Équation 1-1}$$

Les réactions décrites précédemment (1-1 à 1-4) permettent de valider un taux de charge (α) inférieur à 0,5. Un taux de charge de 0,5 représente une consommation de deux molécules de MEA pour une molécule de CO_2 . Pour l'explication d'un taux de charge supérieur ($\alpha > 0,5$), il y a la formation de l'hydrogénocarbonate à partir du carbamate et de l'eau.



Toutes ces réactions sont réversibles et présentent une constante d'équilibre. Dans le cas de la réaction 1-3 à température environnant 50°C (température de la colonne d'absorption), la formation de carbamate est favorisée. Alors qu'à forte température ($>90^\circ\text{C}$), le dioxyde de carbone est libéré (colonne de désorption).

La perte de MEA dans le procédé est notamment due à des réactions irréversibles diminuant la quantité de MEA disponible dans le solvant. La conséquence directe est une diminution de la vitesse d'absorption.

5. Procédés en postcombustion existants ou en cours de démonstration

Différents procédés pour le captage de CO_2 en postcombustion ont été brevetés et commercialisés. Le tableau 1-4 référence quelques procédés commercialisés. Kerr-McGee/Econamine/Hicapt+ sont des procédés en absorption chimique travaillant avec des

solutions de MEA à différentes concentrations. La licence CAP travaille avec une solution d'ammoniaque. Et le dernier Mitsubishi KS-1 est aussi un procédé en absorption chimique dont la composition n'est pas révélée.

Licences	Fournisseurs	Solvants	Énergie de régénération (GJ/t _{CO₂})
Kerr-McGee/ABB	Lummus Crest Process	20% mass MEA	5-6,5
Econamine FG Plus	Fluor	30% mass MEA	4,2
HiCatp+	Prosernat (IFP)	40% mass MEA	3,1-3,3
CAP	Alstom	11,5% mass. NH ₃	1,53
Mitsubishi KS-1	Mitsubishi Heavy Industries	KS-1	3,2

Tableau 1-4. Procédés de postcombustion (Bailey et Feron 2005; Lemaire et al. 2011; Valenti et al. 2009)

La plupart des licences utilisent la MEA pour capter le CO₂. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur cette molécule afin de déterminer les caractéristiques du solvant (Propriétés physicochimiques, cinétiques, dégradation, etc.).

Des projets de captage de CO₂ sont en cours de réalisation ou en fonctionnement. Quelques projets en Europe sont listés dans le tableau 1-5.

Nom du projet	Compagnie	Alimentation	Taille	Procédé de captage	Destination du CO ₂	Date de démarrage	Localisation
Lacq	Total	OIL	35	Oxycombustion	Stockage dans un réservoir	2010	France
Belchatow	PGE	Charbon	250-858	Postcombustion	Saline	2015	Pologne
Getica	Turceni Energy	Charbon	330	Postcombustion	Saline	2015	Roumanie
Peterhead	Shell and SSE	Gaz	385	Postcombustion	Stockage dans un réservoir	2015	Royaume-Uni
Porto Tolle	ENEL	Charbon	660	Postcombustion	Saline	Suspens	Italie
Brindisi	ENELetENI	Charbon	48	Postcombustion	EOR	2011	Italie

Tableau 1-5. Exemples de projets de captage de CO₂ en Europe(Global CCS INSTITUTE 2012)

Le tableau ci-dessus permet de comparer différents projets de captage du CO₂ en Europe. La plupart des projets ont pour objectif le stockage du dioxyde de carbone dans des réservoirs. Peu d'entre eux ont pour objectif son utilisation. Dans le cas de la France, le seul projet est situé à Lacq avec Total et il concerne l'oxycombustion à des fins également de stockage. La plupart des projets dans le monde sont des projets Captage et Stockage du CO₂ (CCS). Ils proposent un stockage dans des réservoirs souterrains ce qui n'est pas sans conséquence à long terme. En effet, une modélisation des fuites possibles de CO₂ sur ces réservoirs a été réalisée (Siirila et al. 2012) et démontre les conséquences désastreuses : diminution du pH du sol et des réservoirs d'eau qui ont pour conséquence la migration de métaux lourds présents dans le sol.

Au lieu d'être stocké, le CO₂ peut être réutilisé. Il peut notamment être utilisé afin de récupérer le pétrole (EOR : Enhanced Oil Recovery), mais il s'agit là encore d'une autre technique de stockage géologique. En effet, le dioxyde de carbone est injecté dans les réservoirs de pétrole à une forte pression afin de pousser le pétrole qui sera récupéré par une autre sortie, le dioxyde de carbone restant piégé. De façon plus efficace, mais dans des proportions plus réduites, le dioxyde de carbone peut être valorisé dans l'industrie chimique pour la synthèse de différentes molécules (Li et al. 2011). Les tonnages concernés ne sont plus

dans les proportions de ceux envisagés dans le cas des centrales thermiques, car il faut adapter la production du dioxyde de carbone à sa consommation par les industries avales. Ce constat entraîne deux conséquences, les unités de traitement correspondantes sont de taille plus petite, les enjeux économiques sont différents, car le dioxyde de carbone devient une matière première commercialisable et non un déchet ultime.

III. Cas d'étude : Usine d'incinération de déchets dangereux

L'industrie du traitement des déchets représente 10% des émissions de CO₂ du secteur industriel. Cette étude est en collaboration avec une usine d'incinération de déchets industriels dangereux, propriété de la SEMEDI, exploitée par SEDIBEX filiale de Veolia Propreté, basée à Sandouville sur la zone industrielle du Port Autonome du Havre. Avec une capacité de traitement de déchets de 165 000 tonnes/an, c'est l'une des plus grosses usines d'incinération et de valorisation de déchets industriels en Europe. En 2010, les émissions de CO₂ ont atteint 153 000 T/an. Le tableau 1-6 compare la composition des fumées de différents types d'industrie avec celle d'une usine d'incinération.

	Centrale thermique		Cimenterie	Sidérurgie	Incinérateur (Aouini 2012)
	Gaz naturel	Charbon	Voie sèche, en sortie de cheminée avec broyeur vertical	Haut-fourneau conventionnel	Déchets industriels (cas d'étude)
Capacité	600 Mwe	600 MWe	2300t/j	9700t/j de fonte chaude	165 000 tonnes/an
Débit de fumées (Nm ³ /h)	3 300 000	1 700 000/ 1 750 000	250 000	600 000/ 520 000	45000
Masse volumique (kg/Nm ³)	1.30	1.30	1.30	1.30	nc
Température (°C)	95-105	85-120	110	55	70
Pression (bar)	1	1	1	3	1
Composition					
CO ₂ (%vol.)	3,5	13,5	15	20/30	7,9
H ₂ O (%vol.)	7	11/7	6-11	15	Saturation
O ₂ (%vol.)	13,50	4,00	8-10	-	10,5
NO _x (mg/Nm ³)	25-50	200	800	27	91,8
SO _x (mg/Nm ³)	0-35	150-200	100	3	6,2
Poussières (mg/Nm ³)	<5	30	50	<10	4

Tableau 1-6. Tableau comparatif des compositions des fumées de différentes industries (Lecomte et al. 2009, Aouini 2012)

Dans notre cas d'étude (incinérateur de déchets industriels), la concentration en dioxyde de carbone avoisine 8 %vol, c'est-à-dire une concentration plus faible que les autres types d'industries. La concentration d'oxygène est de 10%. Les concentrations en SO_x et NO_x sont respectivement de 91,8 ppm et 6,2 ppm.

La technologie de captage a été choisie par rapport à deux critères principaux :

- La meilleure technologie pour traiter les fumées (faible pression en CO₂, pression à l'entrée de 1 bar)
- L'installation d'un procédé de captage de CO₂ sans une modification lourde des installations déjà présentes

Suite à ces critères, le choix de la technologie de captage du dioxyde de carbone en postcombustion a été fait. Ensuite, des travaux préliminaires ont été réalisés au LSPC (Aouni 2012). Tout d'abord, avec la réalisation d'un pilote laboratoire (échelle 1/1000) du procédé absorption/désorption de captage du dioxyde de carbone en postcombustion. Afin d'obtenir le point de fonctionnement optimal du procédé, des études hydrodynamiques ont été réalisées. Elles concernent notamment la perte de charge, le temps de séjour du gaz et liquide dans la colonne d'absorption et les débits gaz et liquide.

À la suite des travaux réalisés au sein du LSPC, ces travaux ont pour objectif d'étudier la stabilité chimique du solvant dans le procédé de captage du dioxyde de carbone en postcombustion. Dans un contexte de valorisation du dioxyde de carbone, cette étape est primordiale pour asseoir la faisabilité économique du procédé et quantifier son impact environnemental.

IV. Dégradation de la performance du procédé

La dégradation de la performance du procédé de captage du CO₂ en postcombustion est liée à plusieurs causes qui sont la dégradation des équipements (corrosion), l'apparition de moussage dans la colonne d'absorption) et la perte de solvant.

Le solvant utilisé (MEA) et ses produits de dégradation sont corrosifs (Rooney et al. 1997). Une étude récente sur la corrosion dans le procédé en postcombustion montre que le solvant n'est pas la cause principale de la corrosion. Ce phénomène est plus accentué à la sortie du procédé (en tête de colonne d'absorption et de désorption) (Kittel et al. 2009). Cela est dû notamment à la présence d'eau dans le flux de gaz acide. L'une des conséquences de la corrosion est la destruction des équipements provoquant ainsi des fuites sur le procédé. La corrosion des équipements entraîne la présence d'ions métalliques qui ont un rôle de catalyseur dans le mécanisme d'oxydation du solvant (Bedell 2010). Des additifs tels que les sels de vanadium (Veawab et al. 2001) ou de cuivre (Goff et Rochelle 2006) peuvent être ajoutés au solvant afin de réduire la vitesse de corrosion.

Le phénomène de moussage cause est très fréquent sur les procédés d'absorption/désorption utilisant un solvant aminé (Kohl et Nielsen 1997). Les conséquences principales sont une fluctuation du niveau de liquide et une mauvaise régénération du solvant provoquant une surconsommation énergétique. La cause de ce phénomène est due à la variation des propriétés physico-chimiques du solvant (tension de surface, masse volumique et viscosité). Les facteurs de cette variation sont notamment la température, la concentration en MEA, le taux de charge du solvant et la présence de produits de dégradation et de particules fines.

Enfin, la dernière cause est la perte de solvant. La conséquence directe est une diminution de la vitesse d'absorption. La principale cause de la perte du solvant est l'implication de la MEA dans des mécanismes réactionnels irréversibles. La perte de solvant a des conséquences sur les coûts de fonctionnement du procédé. La perte de MEA est estimée à 0,5-3 kg de MEA/tonne de CO₂ traitée (Rao et Rubin 2002). Le renouvellement du solvant a un coût, le prix de la MEA varie de 1500 à 2000\$/t (Dave et al. 2011; ICIS Pricing 2012).

V. Conclusion

Différents rapports du GIEC ont montré que l'augmentation de l'émission du dioxyde de carbone d'origine anthropique est due à la hausse de consommation des énergies d'origine fossile. Outre l'inéluctable raréfaction des ressources fossiles, l'augmentation des gaz à effet de serre provoque l'augmentation de la température terrestre. Cet enchainement a des conséquences prévisibles sur le climat terrestre et les activités humaines. Les solutions actuelles concernant le captage et le stockage du CO₂ ne sont pas satisfaisantes sur le long terme, il est urgent de développer de nouvelles recherches pour mettre en œuvre la réutilisation et la valorisation chimique du CO₂.

Les travaux de cette thèse suivent une thématique du laboratoire LSPC concernant la maîtrise des émissions et des rejets dans l'industrie. Ils s'inscrivent dans le cadre de l'étude de la faisabilité d'un procédé absorption/désorption de captage de CO₂ en postcombustion sur un incinérateur.

La plupart des projets de captage de CO₂ sont mis en place à la sortie des centrales à charbon ou à gaz. L'étude de la faisabilité du procédé est importante, car elle va notamment influencer le choix de différentes technologies à employer. Dans le cadre de l'étude du procédé de captage du dioxyde de carbone en postcombustion utilisant un solvant de MEA, de concentration à 30% massique, permettant de traiter les fumées d'un incinérateur, ce manuscrit a pour but d'étudier la stabilité chimique du solvant en deux parties.

La première partie concerne la réactivité chimique du solvant en présence d'impuretés. Une recherche bibliographique a été réalisée afin de connaître les différents mécanismes de dégradation du solvant et les différentes données manquantes sur la réactivité de la MEA. Des expériences seront réalisées afin de compléter les données manquantes (physicochimiques), mais aussi observer l'influence des impuretés sur la réactivité chimique de la MEA.

La deuxième partie concerne la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone. L'objectif est d'étudier la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone et l'influence des impuretés sur cette dernière. Cela se fera tout d'abord par une partie bibliographique sur les différents dispositifs expérimentaux existants dans la littérature afin de déterminer les avantages et inconvénients de chaque dispositif. Par la suite, un dispositif expérimental a été réalisé puis des expériences ont été opérées afin d'observer l'influence de différents paramètres (température, concentration, impuretés) sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone. Cette étude se termine par une modélisation du transfert de matière gaz-liquide du système.

Chapitre 2. Réactivité chimique du solvant dans le procédé de captage aux amines

Différentes études ont montré une perte de solvant pendant le fonctionnement du procédé absorption/désorption du dioxyde de carbone en postcombustion utilisant un solvant aminé (Lepaumier et al. 2011; Aouini 2012). La plus grande perte en MEA est due à la dégradation de celle-ci par des mécanismes réactionnels irréversibles. En plus d'une diminution de la vitesse d'absorption, la dégradation de la MEA engendre des produits de dégradations modifiant la composition de la solution et ainsi les propriétés de la solution (viscosité et densité) (Aouini et al. 2012). Ces produits de dégradation, considérés comme des impuretés, sont parfois corrosifs et affectent aussi les équipements du procédé (Rooney et al. 1997; Kladkaew et al. 2009).

Les fumées des incinérateurs (cf. chapitre I) sont caractérisées par une forte teneur en oxygène (10,5%) et par la présence de SO_x et NO_x dans les fumées. Ce chapitre a pour objectif d'observer l'impact de la composition de ces fumées sur la dégradation du solvant dans le procédé. Pour commencer, une étude bibliographique a été réalisée pour localiser les principales dégradations de la MEA dans le procédé et décrire les mécanismes de dégradation répertoriés dans la littérature.

I. Pertes de la MEA dans le procédé

Plusieurs pertes de solvant ont été identifiées dans le procédé absorption/désorption du dioxyde de carbone en postcombustion (Dumée et al. 2012; Gouedard et al. 2012). L'une est due à la volatilité de la molécule de MEA, les autres sont dues à la dégradation de la MEA par des réactions irréversibles.

- Pertes par volatilité: Ces pertes sont présentes en tête de colonne d'absorption et de désorption. La molécule de MEA se retrouve alors dans les fumées rejetées à l'atmosphère, polluant ainsi l'air environnant le procédé et dans le flux de CO_2 .

- Dégradation par polycondensation et condensation (*Thermal degradation* en anglais):
Une molécule de MEA réagit avec une autre molécule de MEA pour former une nouvelle molécule ayant des propriétés différentes. Les produits provenant de cette condensation forment des molécules ayant un poids moléculaire de plus en plus grand.
- Dégradation par oxydation: Cette dégradation est due notamment à la présence d'oxygène dans les fumées à traiter. L'oxydation de la MEA donne de nouvelles molécules et là aussi avec des propriétés totalement différentes de celles de la MEA. Cette dégradation est notamment caractérisée par la formation d'une molécule d'ammoniac (Goff et Rochelle 2004). Ces produits de dégradation sont très corrosifs et peuvent détériorer les équipements du procédé.
- Réaction acido-basique: C'est la réaction entre la MEA et les espèces acides présentes dans le procédé. Ces espèces acides peuvent être les produits de dégradation, mais aussi les autres composants acides des fumées à traiter tels que les oxydes de soufre ou d'azote. Les réactions acido-basiques bloquent la MEA sous forme de MEA protonée diminuant ainsi sa disponibilité pour réagir avec le dioxyde de carbone.

La figure 2-1 illustre une estimation des pertes de MEA lors du procédé de captage du CO₂ en postcombustion.

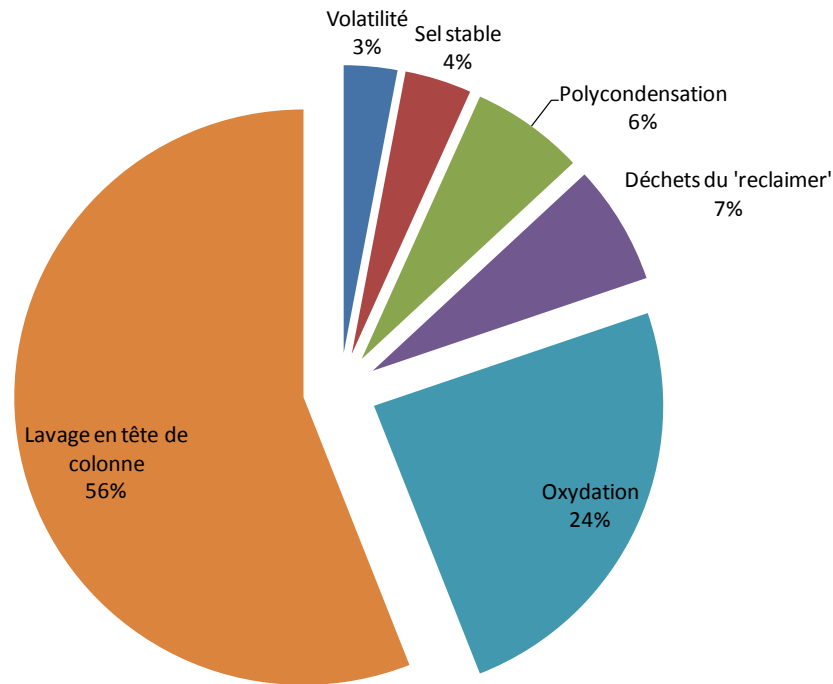


Figure 2-1. Estimation des pertes de MEA dans un procédé de captage du CO₂ en postcombustion (Veltman et al. 2010)

Selon l’auteur, le lavage en tête de colonne est la cause principale de la perte en MEA (Veltman et al. 2010). Surtout si l’eau de lavage n’est pas recyclée. Cependant, sur les différents procédés commercialisés, la présence de condenseur en tête de colonne permet de résoudre ce problème. La perte par oxydation serait alors la cause principale de la perte en MEA (Lepaumier et al. 2011). Les réactions de polycondensation et les déchets du ‘*reclamer*’ viennent en cause secondaire. Le recycleur (*Reclaimer*) est une unité de traitement du solvant pour récupérer la MEA. Lors du traitement, une partie de la MEA n’est pas récupérable d’où la perte de solvant dans le ‘*reclamer*’. Les dernières causes sont la perte par évaporation due à la volatilité de la MEA (perte de MEA après les condenseurs en tête de colonne) et la formation des sels stables (produits issus des réactions acido-basiques).

La figure 2-2 indique la localisation des principaux emplacements des différentes dégradations de la MEA. Cela permet de cibler certaines conditions (température et pression) expérimentales afin d’étudier la dégradation de la solution.

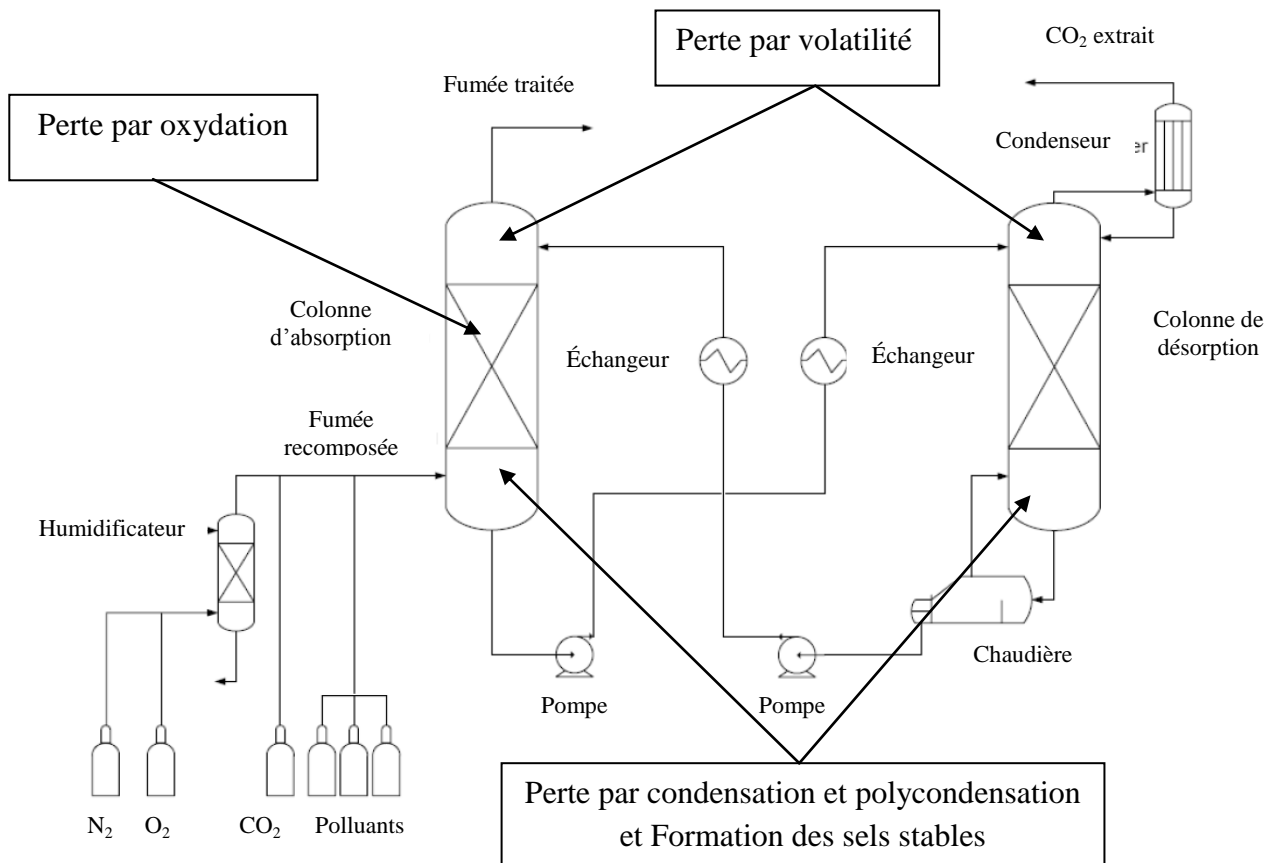


Figure 2-2. Localisation des pertes sur le pilote laboratoire du procédé de captage de CO₂ (Aouini et al. 2011)

- La perte par volatilité de la MEA est présente à la sortie des fumées c'est-à-dire en tête de colonne d'absorption et de désorption.
- La perte par polycondensation est localisée dans la colonne d'absorption et de désorption. L'un des facteurs du mécanisme de dégradation est la température (Rochelle 2012). À cause de ce facteur, cette perte est plus grande dans la colonne de désorption que dans celle d'absorption.
- La perte par oxydation de la MEA est due à la présence d'oxygène dans le flux de fumée (Voice et Rochelle 2011; Chi et Rochelle 2002). Des études ont montré une augmentation de l'oxydation avec une concentration en oxygène plus grande (Bello et Idem 2006).

- Les pertes par réactions acido-basiques sont présentes dans l'ensemble du procédé. Les causes sont notamment l'absorption des gaz acides (SO_x et NO_x) dans la colonne d'absorption et la réaction avec les produits de dégradation acide de la MEA.

1. Perte par évaporation de la MEA

Les pertes par évaporation de la MEA sont principalement localisées en aval des condenseurs en tête de chaque colonne du procédé. Elles sont notamment dues à la pression de vapeur de la MEA. Des mesures de tension de vapeur ont été réalisées pour une solution de MEA pure (Lide 2009). Les résultats montrent logiquement une augmentation de la tension de vapeur de la MEA avec la température que l'équation 2-1 permet de quantifier.

$$P_{\text{MEA}}(\text{Pa}) = \exp \left[92,6 + \left(\frac{-1,04 \times 10^4}{T} \right) - (9,47 \ln T) + (1,9 \times 10^{-18} T^6) \right] \quad \text{Équation 2-1}$$

La figure 2-3 compare la pression de vapeur de la MEA à celle de l'eau.

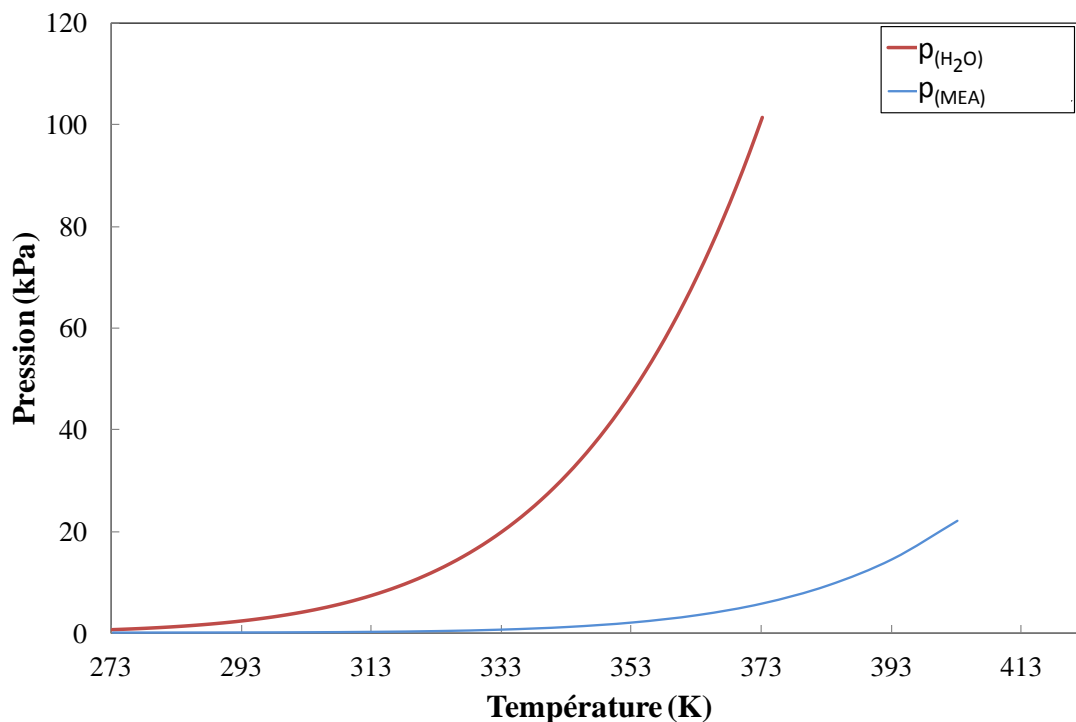


Figure 2-3. Comparaison des pressions de vapeur de l'eau et de la MEA (Lide 2009)

La MEA a une pression de vapeur inférieure à celle de l'eau pour une même température. Cela montre que cette dernière est moins volatile que l'eau. À une température ambiante (25°C), la valeur est de 20 Pa.

Le système binaire (MEA-H₂O) a été étudié par Belabbaci et al. (2009) et Tochigi et al. (1999) alors que le système ternaire (MEA-H₂O-CO₂) a été étudié par Nguyen et al. (2010). Ces travaux permettent notamment d'observer l'influence de la concentration et du taux de charge sur la volatilité de la MEA. Cette dernière augmente avec la concentration et la température, mais diminue avec le taux de charge (α). Pour une concentration de MEA à 7 mol.kg⁻¹ et 60°C, la pression partielle de la MEA passe de ≈ 27 Pa pour un taux de charge égal à 0 à ≈ 2 Pa pour un taux de charge de 0,5. La volatilité de la MEA dépend directement de sa concentration dans la solution.

Les pertes de la MEA par évaporation sont nuisibles pour l'environnement. La molécule de MEA est soumise à la norme concernant les COVs puisque cette dernière a une pression partielle supérieure à 0,01 kPa à 293,15 K. Dans le cadre de la communauté européenne, l'émission est limitée alors à 50 mg C/Nm³ (Directive 1999/13/CE). En plus, des normes de sécurité professionnelles sur la MEA sont appliquées à cette molécule (VME=8mg/m³ et VLCT=6ppm) (INRS 2005). Il faut donc maîtriser les rejets en MEA sur le lieu de travail pour ne pas exposer les personnels.

2. Perte par polycondensation ou condensation

Cette dégradation (*'Thermal degradation'* en anglais) est un ensemble de réactions telles que la condensation et la polycondensation. La figure 2-4 résume le mécanisme de dégradation par polycondensation et condensation.

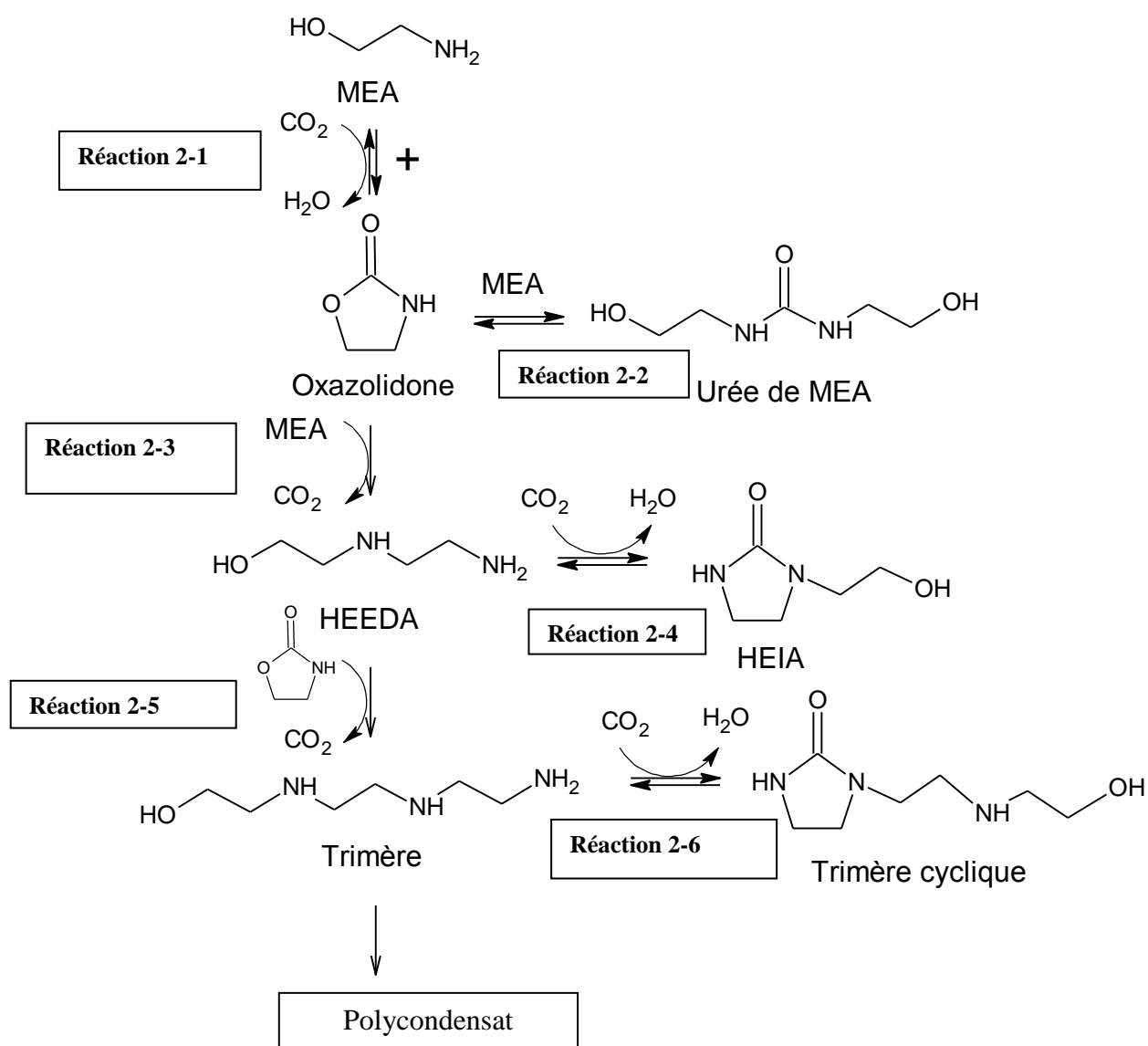


Figure 2-4. Mécanisme de dégradation de la MEA par polycondensation et condensation (Davis 2009)

Le produit précurseur de ce mécanisme est la 2-oxazolidone issue de la condensation du carbamate formant ainsi une molécule cyclique à cinq sommets (Strazisar et al. 2003; Talzi 2004). La forme carbamate de la MEA est une forme stable pour laquelle la formation de l'oxazolidone est difficile donc elle n'est pas un produit majoritaire (Dawodu et Meisen 1996). Cependant, dans des études récentes de Böttinger et al. (2008), il apparaît que l'oxazolidone est un produit initiateur du mécanisme de dégradation.

Par la suite, une cascade de réactions a lieu avec ce précurseur. L'oxazolidone réagit avec une autre molécule de MEA afin de former HEEDA (N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine) (Réaction 2-3). Elle peut réagir avec une molécule de CO₂ grâce à son groupement amine primaire pour former une molécule de carbamate. Ce dernier carbamate peut se cycliser pour donner HEIA (N-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one) (Réaction 2-4).

L'oxazolidone peut aussi réagir avec la HEEDA pour former un trimère de MEA (N-(2-hydroxyethyl)-diethylenetriamine) (Réaction 2-5). En captant une molécule de CO₂, elle peut se cycliser pour donner 1-[2-[(2-hydroxyethyl)amino]ethyl]-2-imidazolidone. (Réaction 2-6) La dégradation peut continuer, ainsi de suite jusqu'à l'apparition de quadrimère et leur forme cyclique (N-(2-hydroxyethyl)triethylenetetramine et 1-[2-[[2-[(2-hydroxyethyl)amino]ethyl]amino]ethyl]-2-imidazolidone]) (Davis 2009).

Différents travaux (Davis 2009; Lepaumier et al. 2011) ont montré l'importance de la température et de la concentration en dioxyde de carbone dans la solution sur la vitesse de polycondensation/condensation. Ces deux facteurs accentuent ce mécanisme de dégradation. Ces différents travaux ont été réalisés dans les conditions d'une colonne d'absorption (135°C en présence de CO₂). Cependant, aucun travail n'a été réalisé dans les conditions de la colonne d'absorption où le taux de charge de la solution est au maximum, c'est-à-dire une valeur de 0,5 au pied de colonne. De même qu'à la sortie de l'échangeur où la température peut atteindre 80°C avec un taux de charge égal à 0,5.

D'autres études ont été menées afin de déterminer l'impact de la présence d'ions métalliques (ex :Fer) dans la dégradation par condensation et polycondensation (Davis 2009). Ces études, menées sans présence d'oxygène dans le ciel gazeux, n'ont montré aucune augmentation du phénomène de condensation et polycondensation.

Différentes méthodes analytiques ont été mises en place afin d'analyser les différents produits de dégradations (Davis et Rochelle 2009; Lepaumier et al. 2011; Strazisar et al. 2003). La plupart des appareils ont un détecteur de masse, car les produits de dégradation ont une masse moléculaire supérieure à celle de la MEA (>61g.mol⁻¹) et sont de structure complexe.

3. Perte par oxydation

Comme montré précédemment, la perte par oxydation de la MEA est un phénomène important représentant un quart de la perte totale en MEA dans un procédé. Généralement localisée dans la colonne d'absorption, elle est notamment due à la présence d'oxygène dans le flux gazeux. De très nombreuses études ont été réalisées afin de quantifier la perte par oxydation et aussi proposer différents mécanismes de formation des produits de dégradation.

Les mécanismes de dégradation oxydante sont complexes et parfois non décrits. Ci-dessous seront décrits les principaux mécanismes réactionnels proposés dans la littérature. Les produits majoritaires de dégradation de la MEA par oxydation sont l'ammoniac et les acides carboxyliques. L'ammoniac est utilisé en tant que marqueur de la dégradation (Goff et Rochelle 2004; Chi et Rochelle 2002). Deux mécanismes permettent d'expliquer la formation de ces produits. Le premier est le mécanisme par transfert d'électron représenté figure 2-5.

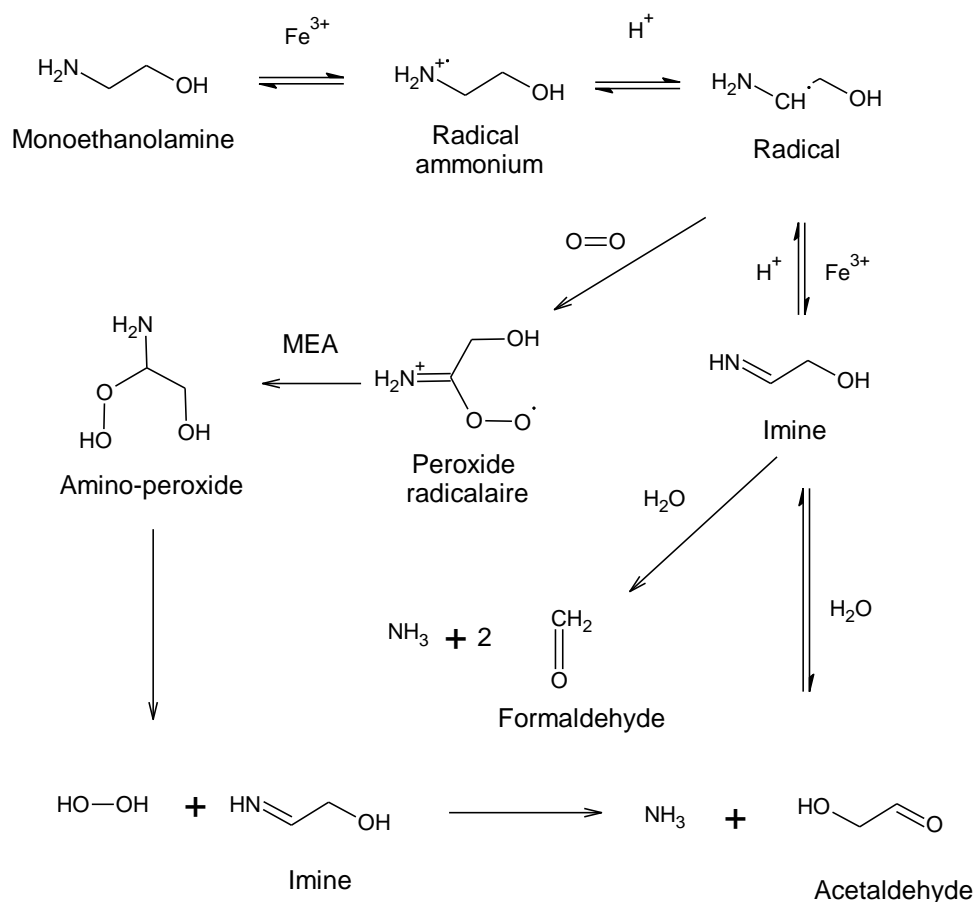


Figure 2-5. Mécanisme de transfert d'électron pour la dégradation oxydative (Chi et Rochelle 2002)

Ce mécanisme est initié par des ions Fe^{3+} ou des radicaux qui enlèvent un électron sur l'atome d'azote de la MEA pour former un radical ammonium. Celui-ci en se déprotonant donne un radical simple. Il réagit avec un nouvel ion Fe^{3+} , libère un nouveau proton pour former l'imine correspondante puis avec une molécule d'eau pour donner un aldéhyde et de l'ammoniac. Ce dernier peut aussi réagir avec l'oxygène pour former un aminoperoxyde radicalaire qui réagit avec une molécule de MEA pour donner un aminoperoxyde. Celui-ci se décompose en peroxyde d'hydrogène et imine. Cette imine réagit avec l'eau pour donner à nouveau de l'ammoniac et un aldéhyde. L'aldéhyde est le précurseur de l'acide carboxylique correspondant.

Le second est le mécanisme par transfert d'hydrogène représenté figure 2-6.

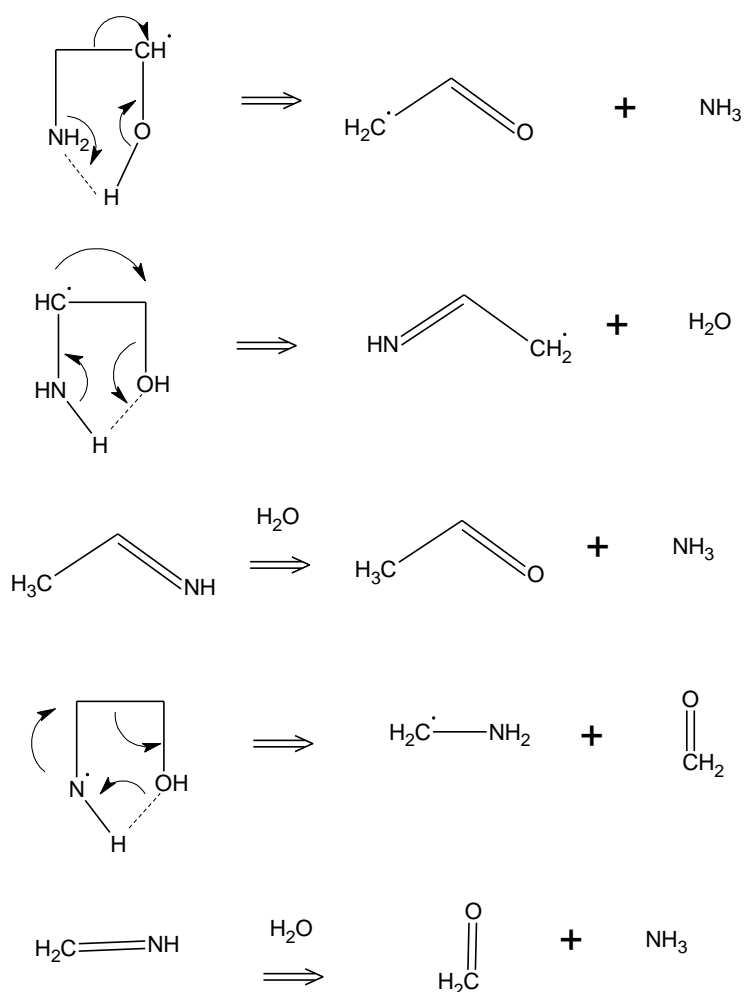


Figure 2-6. Mécanisme de transfert d'hydrogène pour la dégradation oxydative du MEA (Petrayev et al. 1984)

Une étape d'initiation radicalaire va former des radicaux tels que H^\bullet et OH^\bullet au sein de la solution. La conformation cyclique de la MEA apparaît à partir d'un pH supérieur à six, ce qui est le cas des solutions dans les procédés de captage en postcombustion. Elle est possible grâce à une liaison hydrogène entre $\text{NH}\cdots\text{O}$ et $\text{OH}\cdots\text{N}$ et permet son clivage. Les produits finaux sont un aldéhyde (formaldéhyde ou acétaldéhyde) et l'ammoniac. Une modélisation de la structure de la MEA a été réalisée (Button et al. 1996; Alejandre et al. 2000). La liaison hydrogène est davantage favorisée avec le proton de l'hydroxyde formant ainsi une liaison $\text{OH}\cdots\text{N}$.

Le mécanisme de la formation de la glycine à partir de la MEA a été décrit dans la littérature (cf. figure 2-7). Cependant, une étude récente a démontré que la glycine n'est pas un produit de dégradation majoritaire (Lepaumier et al. 2009b).

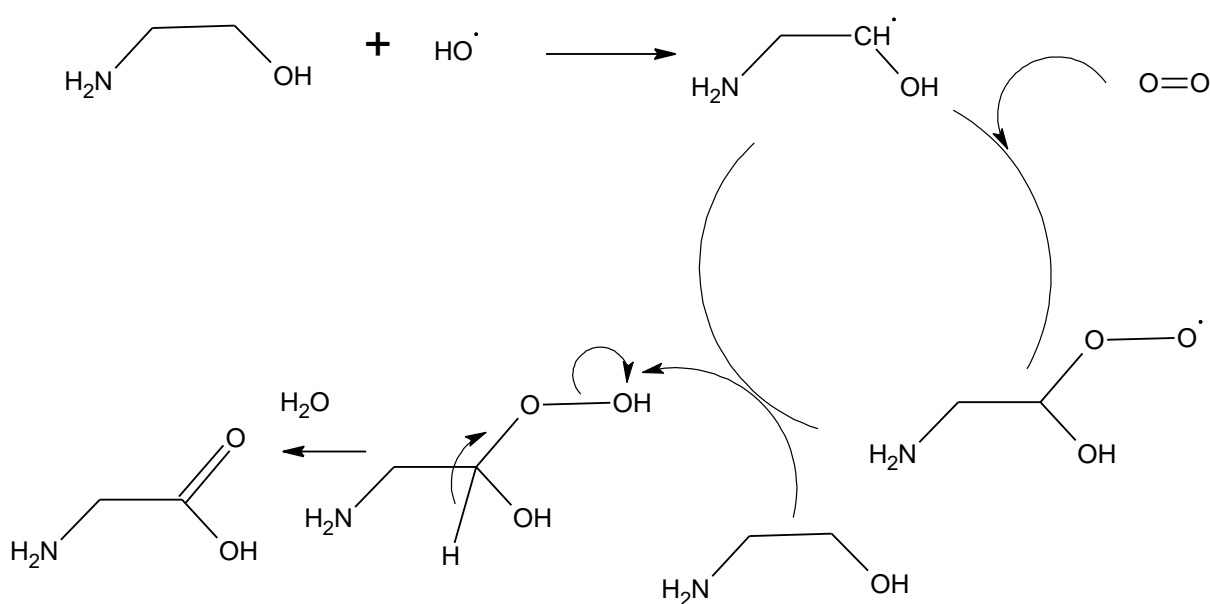


Figure 2-7. Mécanisme de formation de la glycine (Bedell 2011)

D'autres produits de dégradation tels que l'acide glycolique ou la pipérazine ont été trouvés dans des études de dégradation de la MEA. Leur mécanisme de formation a été proposé (Lepaumier et al. 2009b). D'autres molécules, telles que N-(hydroxyethyl)-succinimide ou 1-méthyl-2-imidazolecarboxaldehyde, ont été aussi trouvées dans les solutions, mais les mécanismes de dégradations restent inconnus (Strazisar et al. 2002).

Les deux principaux facteurs impactant sur cette dégradation sont la concentration en MEA et la pression partielle en oxygène. Cependant, l'augmentation en dioxyde de carbone dans la solution diminue la vitesse d'oxydation (Goff et Rochelle 2004). L'oxydation concerne alors seulement les molécules de MEA et pas les produits de réactions.

Un autre facteur est la présence des ions métalliques dans la solution. Ces ions métalliques provenant des équipements du procédé sont dus au pouvoir corrosif de la solution de MEA (Kittel et al. 2009). Divers travaux ont montré une accentuation de la perte par oxydation en présence d'ions métalliques tels que le fer ou le cuivre (Sexton et Rochelle 2009; Chi et Rochelle 2002; Goff et Rochelle 2006). La perte par oxydation de la MEA est accentuée dès lors que l'oxygène et les ions métalliques sont présents simultanément (Chi 2000). Un mécanisme de régénération des ions métalliques a été proposé par Bedell (2010) permettant de décrire la régénération des ions métalliques, mais aussi la formation d'oxydants (H_2O_2) et de radicaux qui accentuent aussi la dégradation oxydative (cf. figure 2-8).

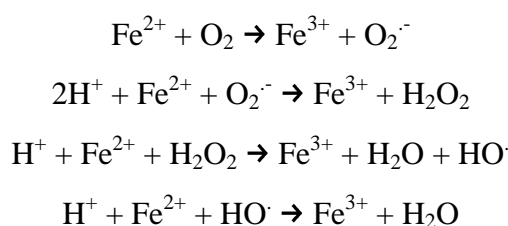


Figure 2-8. Régénération de l'ion ferrique (Stumm et Lee 1961; S.A. Bedell 2010)

Ce mécanisme permet d'expliquer la régénération des ions métalliques grâce à la présence d'oxygène dans la solution. Un schéma simplifié de l'autooxydation de la MEA a été proposé et représenté dans la figure 2-9.

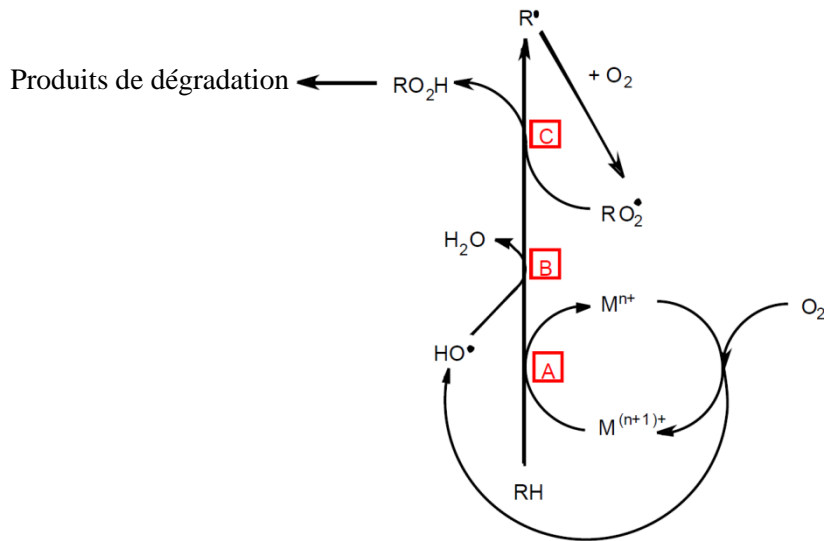
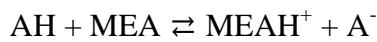


Figure 2-9. Autooxydation catalytique de la MEA (Bedell 2009) (A : catalyse par les ions métalliques/ B et C : oxydation de la MEA)

Dans ce schéma, les réactions B et C représentent l'oxydation de la MEA. Elles sont initiées par la présence de radicaux avec comme réactif l'oxygène. Ces réactions peuvent être accélérées par la présence d'ions métalliques (représenté par la réaction A) qui ont un rôle de catalyseurs. Ces ions métalliques sont régénérés en présence d'oxygène dans la solution.

4. Perte par réaction acido-basique

Les réactions acido-basiques regroupent les réactions entre la MEA, espèce basique, et d'autres espèces acides. Les produits de réactions sont des sels qui s'accumulent dans le procédé au fur et à mesure du fonctionnement du procédé. La MEA bloquée sous forme de sel n'est pas régénérée d'où son appellation de 'sel stable' (cf. Réaction 2-7) (Rooney et al. 1997).

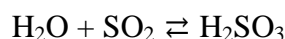


Réaction 2-7

Ces espèces acides peuvent être des produits de dégradation de la MEA tels que les acides carboxyliques, mais aussi des acides présents dans les fumées (HF , HCl , NO_x , SO_x) (Strazisar et al. 2003). Dans le cas des fumées de SEDIBEX, nous nous intéresserons plus particulièrement au SO_x et NO_x .

Dans le cas du SO_x , des études ont montré une perte de MEA lorsque ce dernier est présente dans les fumées. (Uyanga et Idem 2007; Supap et al. 2009). Des travaux sur la réaction entre

l'eau et l'oxyde de soufre ont été réalisés par Betts et Voss (1970). La réaction (2-8) est une réaction rapide formant l'acide sulfurique dans la solution. Cependant, peu de données existent sur la réactivité entre le dioxyde de soufre et la MEA.



Réaction 2-8

Quant à l'absorption de NO_x dans l'eau, cela a été décrit par Ramanand (1996) représentée par la figure 2-10.

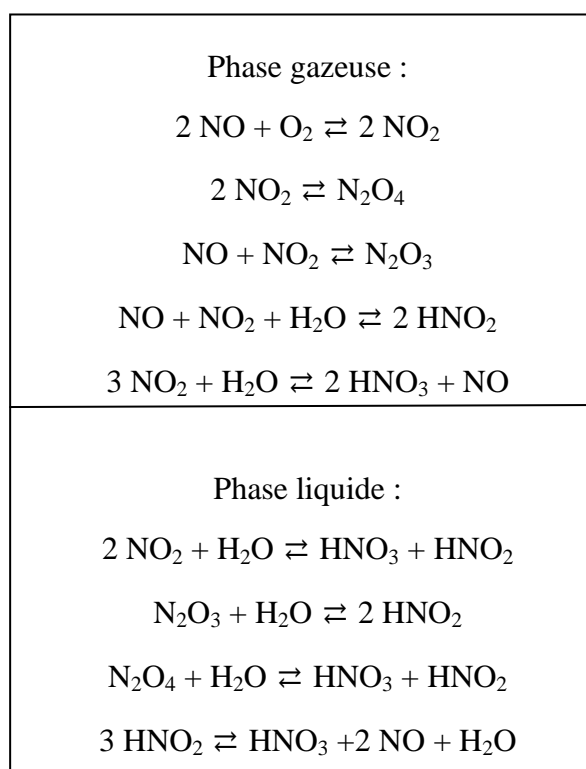


Figure 2-10. Mécanisme de réaction entre NO_x et H_2O (Ramanand et Rao 1996)

Les principaux produits sont les acides nitriques et nitreux qui peuvent potentiellement réagir avec la MEA. D'après l'étude de Yabushita et al. (2009), lors de l'absorption de NO_x , un intermédiaire radicalaire est formé. Cette intermédiaire pourrait engendrer la dégradation de la MEA suivant les mécanismes d'oxydation. Une récente étude a montré que l'oxyde d'azote intervient dans la formation de la N-nitrosodiethanolamine (NDELA) qui est un composé cancérigène (Fostas et al. 2011).

5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons répertorié les différentes pertes de MEA dans le procédé, les mécanismes de dégradations et aussi la plupart des produits de dégradation. Le tableau 2-1 a été réalisé afin de répertorier les principales études de dégradation réalisées par différentes équipes de recherches. À partir de la bibliographique et du tableau 2-1, les points suivants ont été retenus pour notre étude.

Plusieurs corrélations sur la vitesse de dégradation de la MEA ont été proposées dans la littérature. Toutes ces corrélations tiennent compte de la concentration en oxygène dissous. Cependant, peu de données concernant l'oxygène dissous sont répertoriées dans la littérature. L'un des objectifs sera donc de compléter ce manque d'information sur les concentrations en oxygène dissous des milieux étudiés.

Dans la littérature, la plupart des expériences ont été réalisées en laboratoire à l'aide de réacteur fermé, bulleur et procédé pilote. Cela a permis de trouver un grand nombre de produits issus de la dégradation de la MEA. Une liste des produits de dégradation se trouve en annexe 1. Cependant, certaines des conditions expérimentales sont éloignées du procédé en postcombustion comme la réalisation d'expérience de dégradation avec une pression partielle en oxygène de 3,5 bar (Bello et Idem 2005). Certains de ses produits de dégradation ont une probabilité très faible d'apparaître dans le procédé industriel. L'un des objectifs sera de déterminer les produits majoritaires issus de la dégradation de la MEA dans nos conditions (cf. Chapitre 1.III. Cas d'étude : Usine d'incinération de déchets dangereux).

L'impact de l'absorption de SO_x et NO_x a également été très peu étudié. Peu de mécanismes ont été décrits pour la réaction entre les oxydes de soufre et d'azote avec la MEA. Dans le cas des SO_x , la réaction de cette dernière avec la MEA forme un sel stable. Alors que l'oxyde d'azote est un réactif potentiel pour la formation de la NDELA à partir de la MEA. Dans la littérature, la quantité de molécules de MEA perdues par molécule de SO_2 ou NO_2 absorbées est évaluée à deux (Rao et Rubin 2002). Cependant, ce chiffre n'a pas été vérifié par des mesures, notre but sera donc de déterminer leurs impacts réels sur la dégradation de la MEA.

Laboratoires	Types de réacteurs	Concentrations	Pressions et compositions en gaz	Températures	Durée de l'expérience	Type d'étude	Références
Process Systems Engineering (Regina/Canada)	Fermé	[MEA]=2-11 mol.L ⁻¹ α = 0-0,55	P(O ₂)=241-345 kPa ou 6-100 mol% O ₂ 0-196 ppm SO ₂	55-170 K	300h	ANALYSE et QUANTIFICATION des produits de dégradation	Supap 2001 / Supap 2006 / Supap 2009 / Supap 2011 / Bello 2005 / Bello 2006 / Uyanga 2007
Department of chemical Engineering (Texas/USA)	Bulleur	[MEA]=1-14 mol.kg ⁻¹ α = 0-0,4	0-98mol% O ₂ 0-2mol% CO ₂	55°C	300h	QUANTIFICATION des produits de dégradation	Chi 2002 / Goff 2004 / Voice 2011 / Davis 2009 / Sexton 2006
National Energy Technology Laboratory (Pittsburgh/USA)	Procédé de captage en postcombustion	nc	nc	nc	nc	ANALYSE des produits de dégradation	Strazisar 2002 / Strazisar 2003
Boreskov Institute of Catalysis (Omsk/Russie)	Procédé de captage	nc	nc	nc	nc	ANALYSE des produits de dégradation	Talzi 2002 / Talzi 2004
LMOPS (Solaize/ France)	Fermé	[MEA]=4mol.kg ⁻¹	P(CO ₂)=2MPa P(Air)=2MPa	140°C	15j	ANALYSE des produits de dégradation	Lepaumier 2009c / Lepaumier 2009b / Lepaumier 2009a / Lepaumier 2011
	Bulleur	[MEA]=30% massique	Mélange air+2% CO ₂	135°C	35j		
	Procédé pilote	[MEA]=30% massique	nc	55-135°C	3300h		

Tableau 2-1. Principales expériences sur la dégradation de la MEA au cours de la décennie 2002-2012
(Taux de charge (α)=rapport sur le nombre de moles de CO₂ sur le nombre de moles de MEA)
nc : non communiqué

Ce chapitre comporte deux objectifs principaux :

- Le premier concerne la réalisation de mesures d'oxygène dissous dans les solutions d'amines. Les solutions d'amines sont réalisées en tenant compte de la composition du solvant industriel. Cela veut dire en tenant compte du taux de charge de la solution et de la présence éventuelle d'impuretés. Ces données pourront servir à déterminer la vitesse de dégradation de la MEA ou encore à calculer la quantité nécessaire d'antioxydants.
- Le second est l'étude de la dégradation de la MEA dans les conditions d'un captage de dioxyde de carbone pour traiter les fumées d'un incinérateur de déchets industriels dangereux. C'est-à-dire prendre en compte la présence d'impuretés dans les fumées (SO_x et NO_x), mais aussi les conditions de température et de pression. Les objectifs sont de déterminer les produits majoritaires de dégradation de la MEA et l'influence des SO_x et NO_x sur la perte de MEA.

II. Mesure de la concentration en oxygène dissous

La dégradation par oxydation de la MEA représentant là plus d'un tiers de la perte en MEA, il est important de la quantifier. Cette dernière est due à présence d'oxygène dans les fumées. Afin de quantifier la dégradation de la MEA, il est important de connaître la concentration en oxygène dissous. De nombreuses corrélations telles que la vitesse d'oxydation (Supap et al. 2001) ou la vitesse de corrosion (Kladkaew et al. 2009; Kladkaew et al. 2011) dépendent de la concentration en oxygène dissous. La pression partielle en oxygène est importante, car elle va déterminer la quantité d'oxygène dissous dans la solution. Des études récentes ont montré une augmentation de la dégradation en fonction de la pression partielle en oxygène. Les auteurs (Goff et Rochelle 2004) proposent une relation pour calculer la vitesse de consommation en oxygène (cf. équation 2-2).

$$VC(\text{O}_2) = \frac{K_G a V P_{\text{O}_2}}{H_{\text{O}_2}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Un modèle a été proposé afin de déterminer la vitesse d'oxydation en fonction de la concentration en MEA et en oxygène (Supap et al. 2001) (cf. équation 2-3).

$$\ln(-r_{\text{MEA}}) = \ln(k_o) - \frac{E_a}{RT} + m \ln[\text{MEA}] + n \ln [\text{O}_2] \quad \text{Équation 2-3}$$

Ces corrélations sont utiles pour la stratégie du renouvellement du solvant, la quantité d'agents anticorrosion ou antioxydation à introduire dans le procédé.

Ces modèles proposés par différents auteurs prennent en compte la concentration en oxygène dissous dans la solution donc les données en oxygène dissous sont nécessaires afin de déterminer la vitesse de dégradation. Les données en oxygène dissous proviennent des travaux réalisés par Rooney et al. (1998). Ces mesures sont effectuées à l'aide d'une sonde polarographique. Les résultats sur l'oxygène dissous ont été corrélés et représentés par l'équation 2-4.

$$[\text{O}] = -2,545 + 0,807 \times 10^{-2}T - 84,14p + 2,096 \times 10^{-4}pT^2 \\ + 2,322 \times \frac{10^4 p}{T} + 1,027p^2 - 3,911 \times 10^2 p^2/T \quad \text{Équation 2-4}$$

Les mesures ont été réalisées pour différentes solutions d'alcanolamines (MEA 20%mass., DEA 30%mass., etc.) et eau à différentes températures (de 15°C à 80°C) et pressions (de 0,021 MPa à 4 MPa d'O₂). Les données montrent une diminution de la concentration de l'oxygène dissous avec la température et l'effet inverse avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène. La comparaison entre des données dans une solution aminée et celle de l'eau ne montre aucune influence de la présence d'amine sur la concentration en oxygène dissous.

Dans le cas d'une solution provenant du procédé, suite à l'absorption de dioxyde de carbone, la solution contient du carbamate et de la MEA protonée. L'une des conséquences est l'augmentation de la force ionique. Selon la littérature, la force ionique a un impact sur la solubilité d'un gaz dans la solution ionique (Tromans 1998). Les données provenant de l'article de Ronney (1998) ne tiennent pas compte de ce phénomène et donc ne sont pas représentatives des solutions issues d'un procédé de captage de dioxyde de carbone.

L'objectif est donc de compléter les données de la littérature. Des expériences ont été réalisées en fonction de la température, de la concentration en MEA, de la concentration en dioxyde de carbone absorbé dans la solution et de la présence d'impuretés (acide sulfurique et nitrique). Les données obtenues pourront être utilisées afin d'améliorer les modèles existants.

1. Dispositif expérimental

Afin de réaliser les expériences, nous avons étudié différentes méthodes pour déterminer la concentration en oxygène dissous dans une solution. Deux méthodes sont reportées dans la norme ASTM D88-09 (D19 Committee 2012) : la sonde polarographique (Linek et al. 2009) et la méthode de Winkler (Wong et Li 2009). Elles ont été utilisées toutes les deux afin de déterminer la concentration en oxygène dissous. Le protocole expérimental consiste à mesurer la concentration en oxygène dans la solution grâce à la sonde polarographique METTLER® (Inlab600) et valider les mesures en réalisant un titrage colorimétrique des échantillons par la méthode de Winkler modifiée.

a. Sonde polarographique

La sonde polarographique de METTLER® (Inlab600) utilise le principe de la réaction d'oxyréduction afin de mesurer l'oxygène dissous. A la cathode, l'oxygène présent dans la solution de chlorure de potassium est réduit en hydroxyle d'après la réaction 2-9.



Alors que sur l'anode, la réaction 2-10 a lieu.



La sonde comporte une membrane laissant passer seulement l'oxygène dissous. Ainsi, les mesures réalisées, par voie électrochimique, concernent seulement l'oxygène dissous.

La figure 2-11 est un schéma du dispositif expérimental.

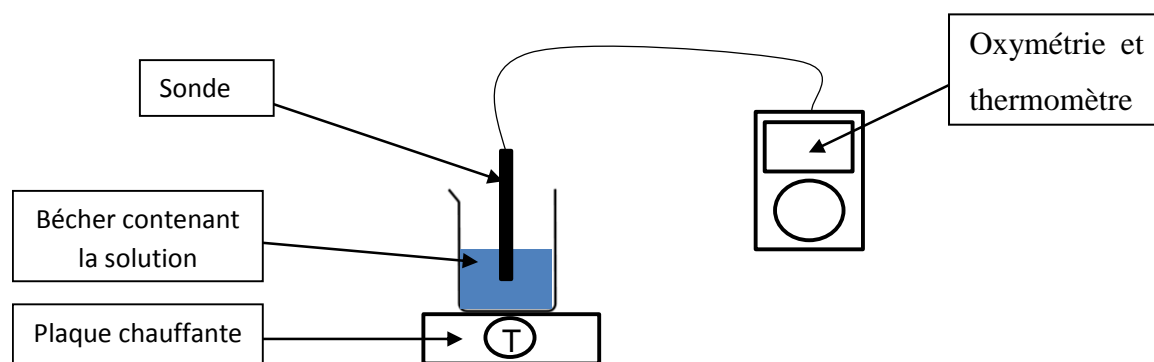


Figure 2-11. Schéma du dispositif expérimental

Le dispositif est composé d'un bécher, une plaque chauffante et la sonde polarographique. La solution est mise dans un bécher avec la sonde polarographique. La sonde enregistre la valeur lorsqu'elle est stabilisée. La plaque chauffante nous permet d'étudier le système à différentes températures.

b. Méthode de Winkler

La méthode de Winkler est un dosage colorimétrique permettant de titrer la quantité de diiode libérée par la présence d'ions manganèses divalents. Tout d'abord, une série de réactifs est ajoutée à la solution étudiée :

- 1 mL de solution de sulfate de manganèse : Permettant de consommer l'oxygène dissous
- 1 mL d'une solution de KI/NaOH : Ajout de réactif I et stabilisation de la réaction par la présence d'hydroxyde
- 3 mL d'acide sulfurique concentré : Formation du diiode
- 1 mL de solution d'amidon : Ajout de l'indicateur coloré

Enfin, la solution est titrée par une solution de thiosulphate à 0,271 mM. La solution au départ est de couleur bleu marine de par l'ajout de l'amidon. Le volume d'équilibre éteint lorsque la solution devient incolore.

La figure 2-12 représente les réactions chimiques mises en jeu lors du dosage de l'oxygène dissous.

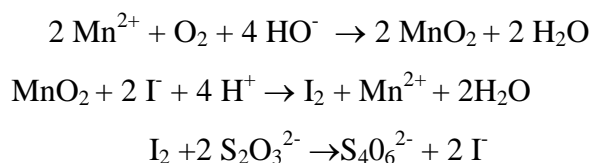


Figure 2-12. Schéma réactionnel du titrage colorimétrique de la méthode de Winkler

Cette méthode est efficace pour les solutions à pH neutre telles que l'eau. Cependant, lors de l'utilisation pour une solution basique telle qu'une solution de MEA, la méthode est inefficace. Lors de l'étape de l'ajout d'acide sulfurique concentré qui permet la formation du diiode (I_2), une réaction acido-basique, qui est exothermique, a lieu entre la MEA et l'acide. Cette réaction exothermique augmente la température de la solution permettant au diiode de s'évaporer plus facilement. La conséquence est que, lors du dosage avec la solution de thiosulphate, les valeurs du volume équivalent sont inférieures aux valeurs théoriques.

Afin de pallier à ce problème, nous avons modifié la méthode de Winkler. Nous avons utilisé le principe du dosage en retour, en ajoutant un excès connu de réactif (thiosulfate) afin de consommer le diiode dès sa formation. L'objectif est ensuite de doser le réactif en excès afin de connaître la quantité de diiode formé. Ci-dessous, le protocole analytique qui a été utilisé.

Série de réactifs ajoutés à la solution étudiée :

- 1 mL de solution de sulfate de manganèse
- 1 mL d'une solution de KI/NaOH
- 5 mL d'une solution de thiosulphate à 0,271 mM
- 30 mL d'acide sulfurique concentré est ajouté très lentement afin de garder la température sous contrôle

Enfin la solution est titrée suivant la manipulation ci-dessous.

- Quelques gouttes de solution d'amidon
- Titration par une solution de KIO_3 à 0,025 M

La solution est incolore au départ sachant que le diiode est consommé dès sa formation. Le dosage s'arrête lorsque la solution atteint une couleur bleu marine due à l'ajout de KIO_3 . La concentration en oxygène dissous est déterminée par l'équation ci-dessous.

$$[\text{O}_2] = \frac{M}{4 \times V} \times \left[[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 6 \times [\text{KIO}_3]V(\text{KIO}_3) \right] \quad \text{Équation 2-5}$$

$[\text{O}_2]$: Concentration en O_2 (g.L^{-1})

V: Volume de l'échantillon (L)

M: Masse molaire de l'oxygène (g.mol^{-1})

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$: Concentration (mol.L^{-1}) et volume (L) de solution de thiosulphate ajouté

$[\text{KIO}_3]/V([\text{KIO}_3])$: Concentration (mol.L^{-1}) et volume (L) de solution de KIO_3 ajouté

2. Résultats et discussion

Afin de valider le protocole expérimental, des mesures dans une solution de H_2O et de MEA 20% massique ont été réalisées, puis comparées à la solubilité de l'oxygène dans l'eau (Tromans 1998) et aux données de la littérature (Rooney et al. 1998). La figure 2-13 compare les mesures à celles de la littérature sur une plage de température allant de 10°C à 60°C . Les données mesurées sont cohérentes avec la littérature.

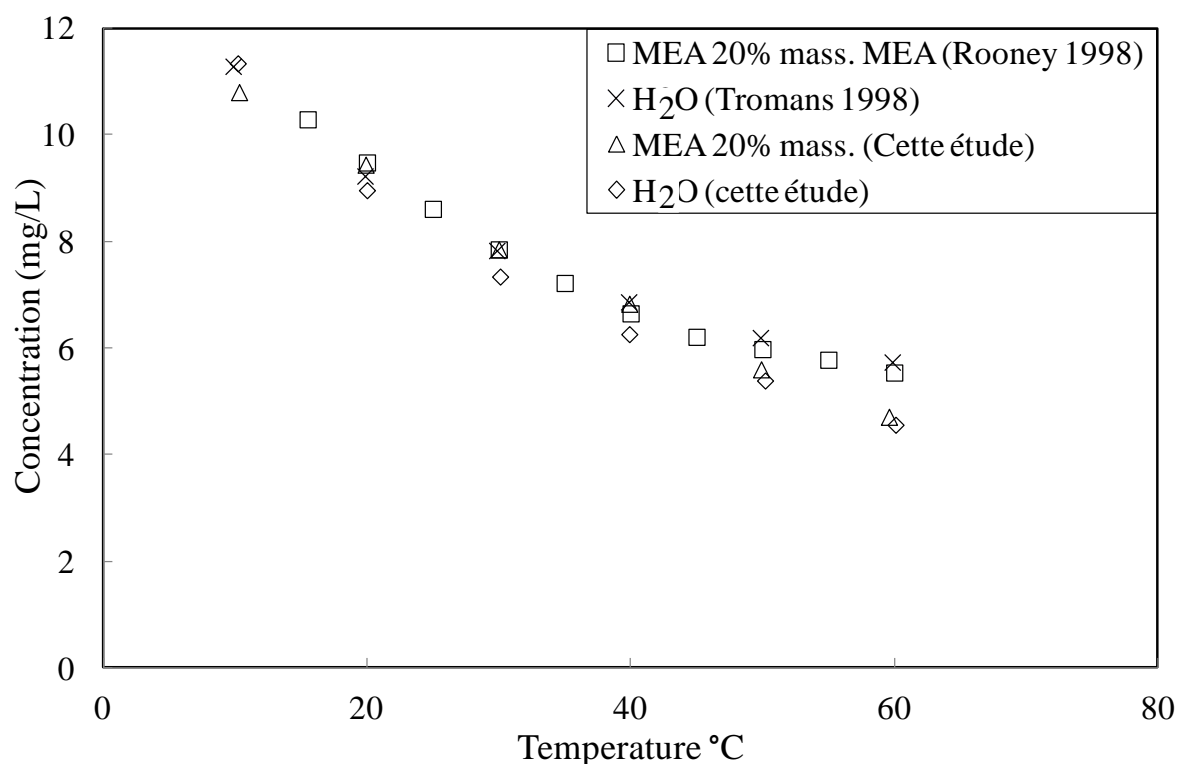


Figure 2-13. Comparaison des données en oxygène dissous

Afin de vérifier les mesures réalisées par la sonde polarographique, la méthode de Winkler est appliquée à des échantillons. La comparaison entre les deux méthodes se trouve tableau 2-2.

Solution	T (°C)	Pression (mbar)	[O ₂] (mg/L)		Écart (%)
			Sonde polarographique	Méthode de Winkler	
H ₂ O	18,2	1006	9,00	9,26	3
MEA 30%	19,5	1007	9,88	9,85	0
MEA 30%	19,5	1007	9,41	8,38	11
MEA 30%	18,6	1006	8,87	8,38	6

Tableau 2-2. Comparaison entre les deux méthodes de mesure (sonde polarographique VS méthode de Winkler)

L'écart entre les différentes méthodes d'analyse de l'oxygène dissous a été évalué à un maximum de 15%. (Wong et Li 2009; D19 Committee 2012). Les résultats du tableau 2-2 montrent un écart maximum de 11% entre les deux méthodes. Par la suite, toutes les mesures ont été réalisées par polarographie.

a. Mesure sur le système MEA/H₂O/CO₂

Tout d'abord, les mesures ont été réalisées à différentes concentrations de MEA puis le même protocole est appliqué pour une solution de MEA à 30% massique à différents taux de charge. L'ensemble des expériences réalisées est reporté dans le tableau 2-3. Les valeurs sont reportées en annexes (2 à 5).

Concentration en MEA (%massique)	Taux de charge*	Température (°C)
20%	0	10/20/30/40/50/60
30%	0/0,1/0,2/0,3/0,4/0,5	10/20/30/40/50/60
50%	0	10/20/30/40/50/60
80%	0	10/20/30/40/50/60

Tableau 2-3. Solution préparée pour l'analyse pour le triplet MEA/H₂O/CO₂

(*Taux de charge=nombre de moles de CO₂/nombre de moles de MEA)

Afin d'étudier l'impact de la concentration de MEA sur la concentration en oxygène dissous, des mesures ont été réalisées à différentes concentrations de MEA (20, 30, 50, 80% massique). La figure 2-14 montre les résultats des mesures.

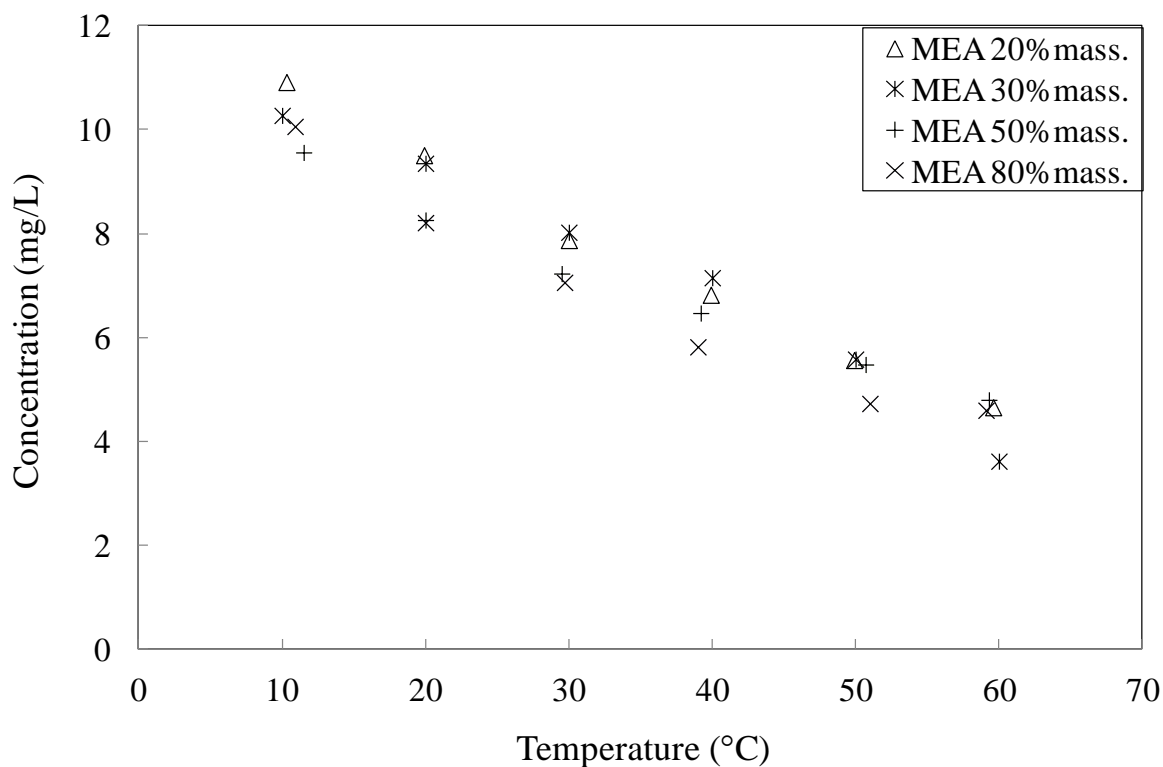


Figure 2-14. Données expérimentales en oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) à différentes concentrations

La concentration en MEA n'a pas d'impact sur la concentration de l'oxygène dissous. L'absorption du CO₂ engendre des espèces ioniques (carbamate et MEA protonée). Différents travaux ont montré l'impact des espèces ioniques sur la concentration en oxygène dissous dans la solution (Tromans 1998; Tromans 2000). Dans le procédé, les taux de charge peuvent aller de 0,2 à 0,5 dans le cas d'une solution de MEA à 30% mass. Pour connaître la concentration en oxygène dissous dans le procédé absorption/désorption en postcombustion, la quantité de dioxyde de carbone absorbée doit être prise en compte. Pour cela, différentes solutions de MEA à 30% mass. à différents taux de charge ont été préparées. Pour chaque concentration et température, la mesure a été répétée trois fois afin de s'assurer de la répétabilité. La figure 2-15 montre les résultats de ces mesures.

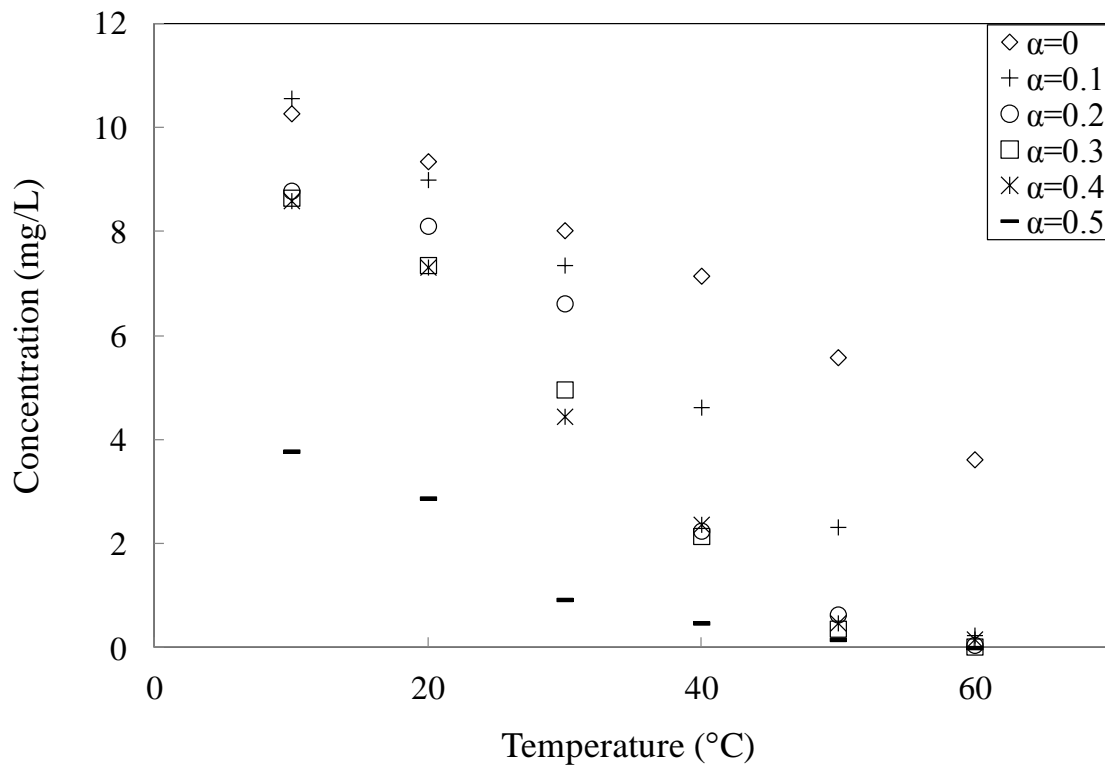


Figure 2-15. Données expérimentales en oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. et à différents taux de charge

Les résultats de la figure 2-15 montrent une diminution de la concentration d'oxygène dissous quand la température et la quantité de CO₂ absorbée augmentent. La concentration en oxygène dissous dépend fortement de la température, mais aussi du taux de charge. Dans le

cas du procédé de captage du CO₂ postcombustion, la température et la teneur en dioxyde de carbone engendre une diminution de la concentration en oxygène dissous dans la solution.

b. Mesure sur le système MEA/H₂O/HNO₃ ou H₂SO₄

Dans une partie précédente (Cf. Chapitre 2.I.4. Perte par réaction acido-basique), nous avons montré que l'absorption des NO_x ou des SO_x dans un solvant aqueux donne les acides nitriques et sulfuriques. La présence de ces acides augmente la force ionique du solvant. Afin d'étudier l'impact de leurs présences dans le solvant, des mesures en oxygène dissous ont été réalisées en présence d'impuretés (H₂SO₄ et HNO₃) dans la solution de MEA 30% massique. Nous avons choisi un large éventail de concentrations afin d'obtenir une vision exhaustive. Certes le procédé ne présentera jamais de telles concentrations, mais nous espérons ainsi connaître la limite à partir de laquelle une influence existe. Ci-dessous, le tableau 2-4 présente les solutions analysées.

Concentration en MEA (%massique)	Impuretés et concentration en mol.L ⁻¹	Température (°C)
30%	[HNO ₃] : 0 M / 0,1 M / 0,5 M / 1 M	10/20/30/40/50/60
30%	[H ₂ SO ₄] : 0 M / 0,1 M / 0,5 M / 1 M	10/20/30/40/50/60

Tableau 2-4. Solution préparée pour l'analyse pour le triplet MEA/H₂O/impureté

Les figures 2-16 et 2-17 représentent les résultats des analyses.

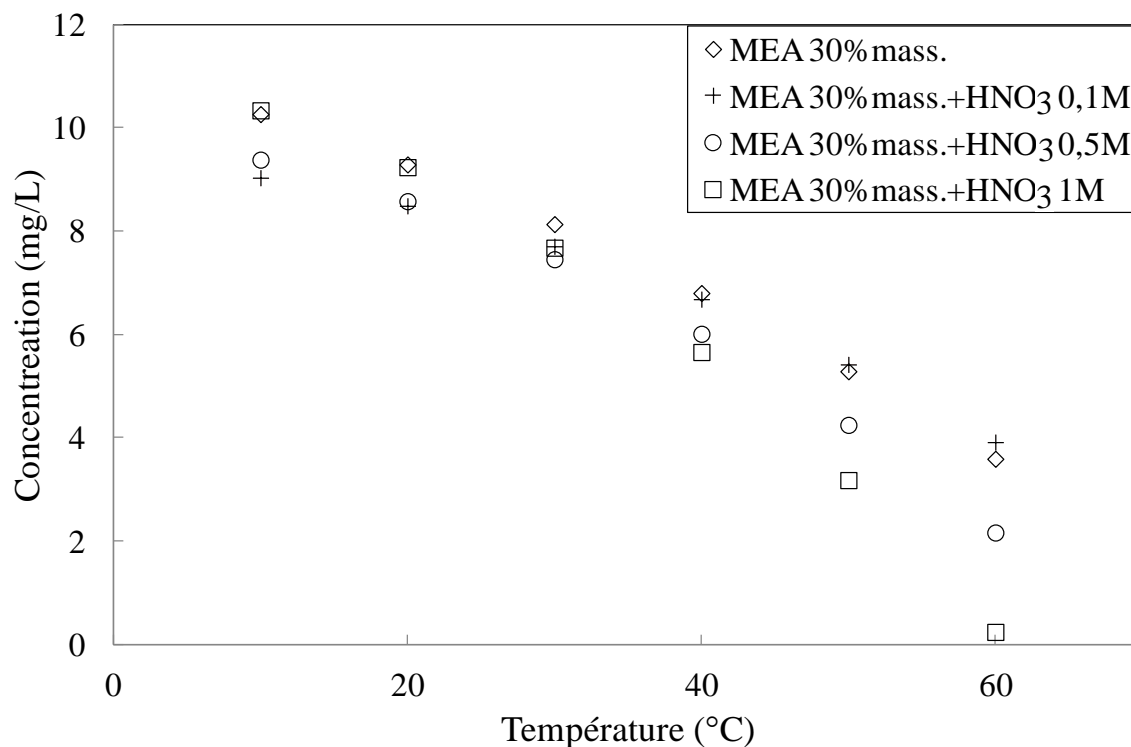


Figure 2-16. Mesures d'oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. avec différentes concentrations d'acide nitrique

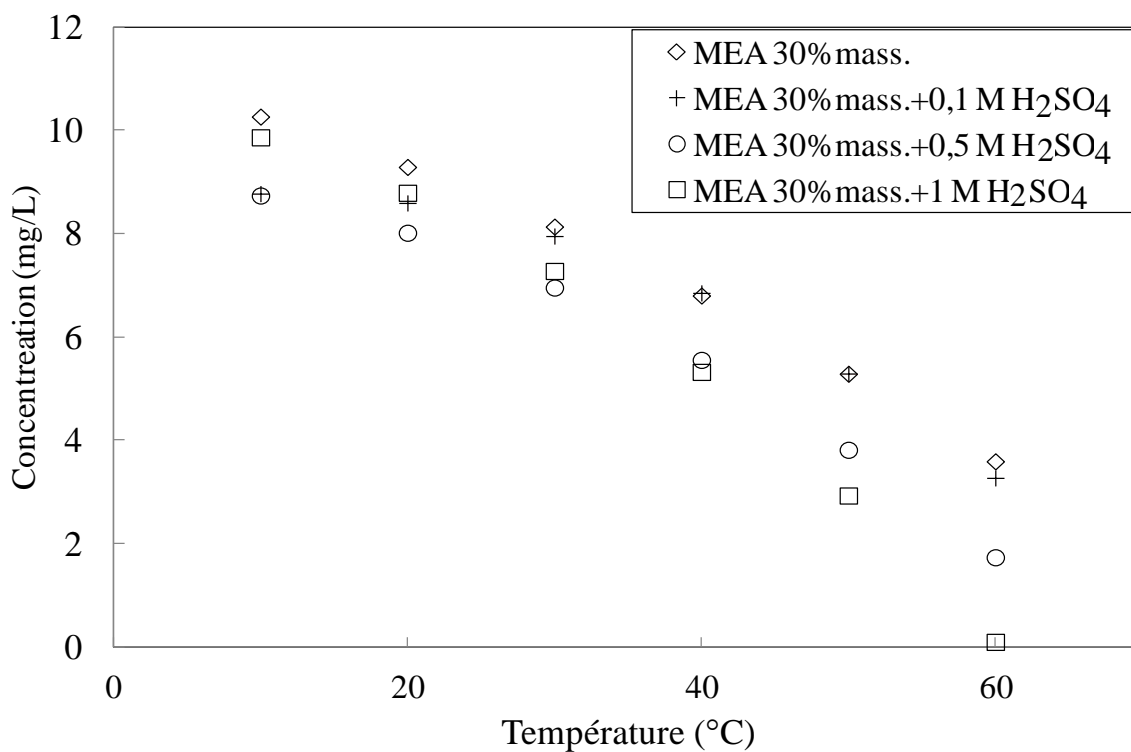


Figure 2-17. Mesures d'oxygène dissous (mg/L) en fonction de la température (°C) pour une solution de MEA à 30%mass. avec différentes concentrations d'acide sulfurique

L'ajout d'acide nitrique ou sulfurique entraîne une diminution de la quantité d'oxygène dissous. La concentration d'oxygène dissous atteint une valeur inférieure à 1 mg.L^{-1} à 60°C que ce soit pour 1 mol.L^{-1} d'acide sulfurique ou pour 1 mol.L^{-1} d'acide nitrique. Cependant, nous n'apercevons aucun impact des impuretés jusqu'à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Un impact significatif est observé à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Conclusion

Dans ce paragraphe, des mesures d'oxygène dissous ont été réalisées pour des solutions dont la composition est proche de celle d'un procédé absorption/désorption de captage du CO_2 en postcombustion. Grâce aux mesures effectuées, nous pouvons déterminer l'influence de la température, du taux de charge ou la présence d'impuretés sur la concentration en oxygène dissous. L'augmentation de l'un de ces trois paramètres diminue la concentration en oxygène dissous.

Les caractéristiques de la solution en pied de colonne d'absorption sont une concentration de 30% massique (équivalent à $4,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de MEA), un taux de charge voisin à 0,5 et à une température d'environ 50°C . Dans ce cas, la concentration en oxygène dissous est inférieure à 1 ppm. Afin de déterminer la concentration en oxygène dissous dans un solvant aminé, la plupart des auteurs utilisent les données provenant de l'article de Rooney et al. (1998). Dans les mêmes conditions annoncées juste au-dessus, les données de l'article fournissent une concentration égale à $6,34 \text{ mg.L}^{-1}$ alors que nos mesures donnent une concentration inférieure à 1 mg.L^{-1} .

L'étape suivante consistera à créer un modèle corrélant les mesures effectuées. Elle doit prendre en compte les différentes espèces présentes dans la solution, mais aussi la force ionique de cette dernière.

III. Étude expérimentale de la dégradation de la MEA

1. Objectifs

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'impact de la présence de SO_x et NO_x sur la dégradation de la MEA. En effet, l'absorption des oxydes d'azote et de soufre forment les acides correspondants dans le milieu. Il est mentionné dans la littérature que la réaction entre l'acide sulfurique et la MEA forme un sel stable (Rooney et al. 1997). Dans le cas de l'acide nitrique, certaines publications mentionnent des intermédiaires réactionnels radicalaires (Yabushita et al. 2009; Enami et al. 2009). Ces intermédiaires peuvent accélérer la vitesse de dégradation de la MEA. La figure 2-18 montre les réactions de formation de radicaux à partir de l'oxyde d'azote.

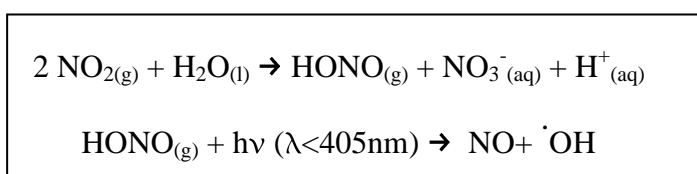


Figure 2-18. Mécanisme de l'absorption du NO₂ dans l'eau proposé par Yabushita et al. (2009)

La conséquence de l'absorption de SO_x et NO_x est donc une diminution de la quantité de MEA disponible dans le solvant. Afin de déterminer les produits majoritaires issus de la dégradation de la MEA, une liste de produits de dégradation potentiels a été réalisée (Annexe 1). Ces produits de dégradation ont été listés suivant les conditions proches du cas industriel, c'est-à-dire une colonne d'absorption à 50°C et une colonne de désorption aux alentours de 120°C, toutes deux à une pression de 1 bar.

Le premier objectif est de déterminer les produits de dégradations majoritaires dans la liste. Ces produits de dégradations identifiés permettront plus tard dans le chapitre III de déterminer leur influence sur la vitesse d'absorption. Le deuxième objectif est de déterminer l'influence de l'ajout d'acide sulfurique et nitrique sur la dégradation du solvant. Le but est de déterminer si leur présence va accélérer ou diminuer la vitesse de dégradation due à leur intermédiaire radicalaire.

Afin de réaliser cet objectif, des dispositifs d'étude de dégradation et des protocoles analytiques ont été mis en place pour suivre de manière temporelle la dégradation de la MEA en fonction des impuretés introduites.

2. Dispositif expérimental

Deux dispositifs existent en laboratoire pour cette étude : le réacteur fermé et le réacteur à bullage. Le dispositif choisi est un réacteur à bullage. Ce type de réacteur permet notamment de suivre la perte de MEA par volatilité et la production d'ammoniac.

Cependant, deux problèmes se posent :

-Le contact d'un flux gazeux sec avec une solution aqueuse va provoquer l'assèchement de la solution

-L'un des produits de dégradation de la MEA qui est l'ammoniac est volatil. L'objectif sera de l'analyser, car c'est un indicateur de l'oxydation de la MEA.

Afin de résoudre le problème de l'assèchement du solvant, un humidificateur en amont du solvant d'étude a été mis en place. L'humidificateur permet d'atténuer la variation du volume de la solution. Afin de connaître le volume de la solution, un étalon interne (ion lithium Li^+) a été ajouté dans chaque flacon de l'étude. Ce dernier n'interagit pas avec les différentes espèces présentes dans les solutions. Il n'est pas volatil et est présent en petite quantité (100ppm). Son analyse dans chaque échantillon pour obtenir sa concentration nous permet d'accéder au volume de la solution donc à la variation du volume de la solution dans chaque flacon sur l'ensemble de la durée de l'expérience.

Pour pallier au problème de l'analyse de l'ammoniac, nous avons mis en place un piège acide en aval du solvant d'étude permettant de traiter les fumées. En protonant NH_3 , il devient ionique et reste en solution.

Le schéma du dispositif est sur la figure 2-19, il répond ainsi aux différents problèmes techniques posés. À ce dispositif d'étude, il convient d'ajouter les protocoles d'analytiques nécessaires.

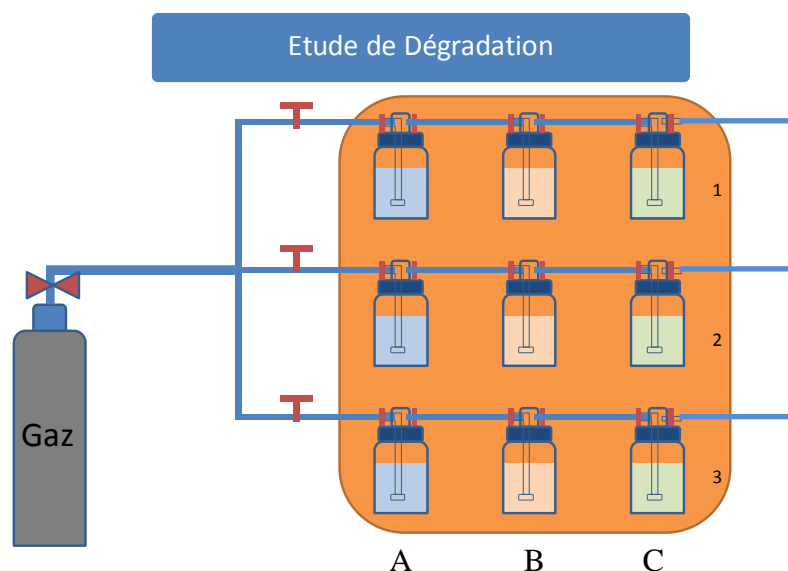


Figure 2-19. Schéma du dispositif d'étude de dégradation du solvant

Le banc expérimental est constitué d'un générateur de gaz (air ou azote), d'un bain thermostaté et d'une série de trois flacons d'1 litre. Le bullage est optimisé en utilisant des diffuseurs immergés. La série de flacons est composée, par ordre de passage, d'un flacon d'eau (A), un flacon de solvant (B) et enfin un flacon d'acide chlorhydrique (C).

Le flacon A contient de l'eau (volume=500mL). Il a pour rôle d'humidifier le gaz sec entrant permettant ainsi de ne pas modifier la teneur en eau des flacons suivants. Aucune réaction n'a lieu dans ce flacon.

Le flacon B contient le solvant d'étude (volume=500mL). La composition du solvant est la solution à 30% massique en MEA, puis des impuretés seront ajoutées à cette solution afin de déterminer leurs impacts sur la dégradation.

Le flacon C contient de l'acide chlorhydrique (volume=500mL). La solution d'acide chlorhydrique permet de capter les produits volatils issus du flacon précédent. Le flacon

d'acide chlorhydrique permet de protoner les espèces volatiles afin de les piéger dans le flacon C (ex : NH_3).

Trois séries expériences (1, 2 ,3) ont été mises en parallèle permettant ainsi de réaliser plusieurs expériences en même temps. Cela nous permet de comparer l'influence de l'ajout d'impuretés (série 2 et 3) à la référence (solution de MEA à 30%) (série 1).

Un flux gazeux passe à travers la série de flacons à un débit de 90 l/h. Ce débit a été choisi pour une qualité de bullage permettant une bonne diffusion du gaz à travers le solvant. Les flacons sont placés dans un bain thermostaté maintenu à 50°C correspondant à la température moyenne d'une colonne d'absorption. Un prélèvement est effectué toutes les 100 h et l'expérience dure un mois. L'objectif est d'observer l'évolution de différentes espèces au cours du temps.

Le tableau 2-5 énumère les expériences réalisées au cours de cette étude.

Série	Système étudié	[MEA] mol.L^{-1}	Concentration en impuretés mol.L^{-1}	Gaz
1	MEA/ H_2O	4,9 (30% massique)	Ø	Azote
	MEA/ $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$		$[\text{HNO}_3]=1,58$	
	MEA/ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$		$[\text{H}_2\text{SO}_4]=1,70$	
2	MEA/ H_2O	4,9 (30% massique)	Ø	Air
	MEA/ $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$		$[\text{HNO}_3]=1,42$	
	MEA/ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$		$[\text{H}_2\text{SO}_4]=1,3$	

Tableau 2-5. Étude de dégradation réalisée

Une première série a été réalisée sous flux d'azote permettant d'observer l'impact de l'acide nitrique et sulfurique sur la MEA. La deuxième série est réalisée sous flux d'air. L'utilisation de l'air (20% en O_2) permet d'accentuer les effets de l'oxydation tout en restant dans les

limites du procédé. Le but est d'observer l'effet de l'acide nitrique et sulfurique sur l'oxydation de la MEA et de le comparer à la première série d'expériences.

3. Méthodes analytiques

Afin d'analyser les espèces présentes dans la solution, différents protocoles analytiques ont été mis en place pour analyser la MEA et les produits de dégradation. Le tableau 2-6 est le descriptif des méthodes analytiques.

Appareil	Colonne	Détecteur	Espèces analysées
Chromatographie cationique : Dionex DI_120	CS11 2×250mm CG11 2×50mm CSRS [®] 300 2mm	Conductimètre	MEA NH ₃
Chromatographie anionique : Dionex DI_100	AS9-SC 4mm AG9-SC 4mm ASRS [®] Ultra 4mm	Conductimètre	Nitrate Sulfate Acide carboxylique
Spéctrométrie ICP-AES : Thermofischer iCap 600	Injection par plasma	DTC : Détecteur à Transfert de Charge	Métaux

Tableau 2-6. Descriptions des moyens analytiques

a. Chromatographie cationique

L'utilisation d'une chromatographie cationique va permettre de réaliser un suivi des amines, mais plus particulièrement de la concentration en MEA et NH₃ en fonction du temps. Le chromatographe est un DIONEX DI-120. La colonne utilisée est le CS11 2×250mm. Un suppresseur d'anions (CSRS[®]300 2mm) est placé après la colonne afin d'enlever les anions grâce à des membranes. Le détecteur utilisé est un conductimètre permettant d'observer les variations de conductivité dues au passage de cations.

Avant chaque série d'analyse, l'appareil est étalonné. Un protocole analytique (Annexe 6) a été mis en place afin de préparer les échantillons pour l'analyse. Pour chaque échantillon, l'analyse est réalisée trois fois.

b. Chromatographie anionique

Un appareil similaire (Dionex DI_100) est utilisé pour l'analyse des anions. Cependant, la colonne et le suppresseur utilisés sont différents. Dans le cas de l'analyse de l'anion, une colonne AS9-SC 4mm est utilisée. Cette colonne comporte des groupements permettant ainsi de séparer les anions. Le suppresseur est un ASRS[®]Ultra 4mm. Ce suppresseur permet d'enlever les cations avant qu'ils ne passent devant le détecteur. Le détecteur utilisé est un conductimètre.

De la même façon que précédemment, l'appareil est étalonné. De par le temps d'analyse de chaque échantillon, contrairement au protocole de la chromatographie cationique, l'analyse par chromatographie anionique ne sera réalisée qu'une seule fois. Le protocole est en annexe 7.

c. Spectrométrie ICP-AES

L'analyse de l'ion lithium est réalisée par une spectrométrie ICP-AES (iCap 600) provenant de Thermofischer. Le lithium est introduit dans chacun des flacons afin d'être utilisé comme un étalon interne. Le suivi de lithium permet de déterminer le volume de la solution, car le lithium ne réagit pas avec les différentes espèces dans la solution et n'est pas volatil. Cela va notamment permettre de corriger les concentrations trouvées par la quantité d'eau présente dans la solution. Le protocole est en annexe 8.

4. Résultats et discussion

La figure 2-20 montre les résultats des analyses en MEA dans le flacon B.

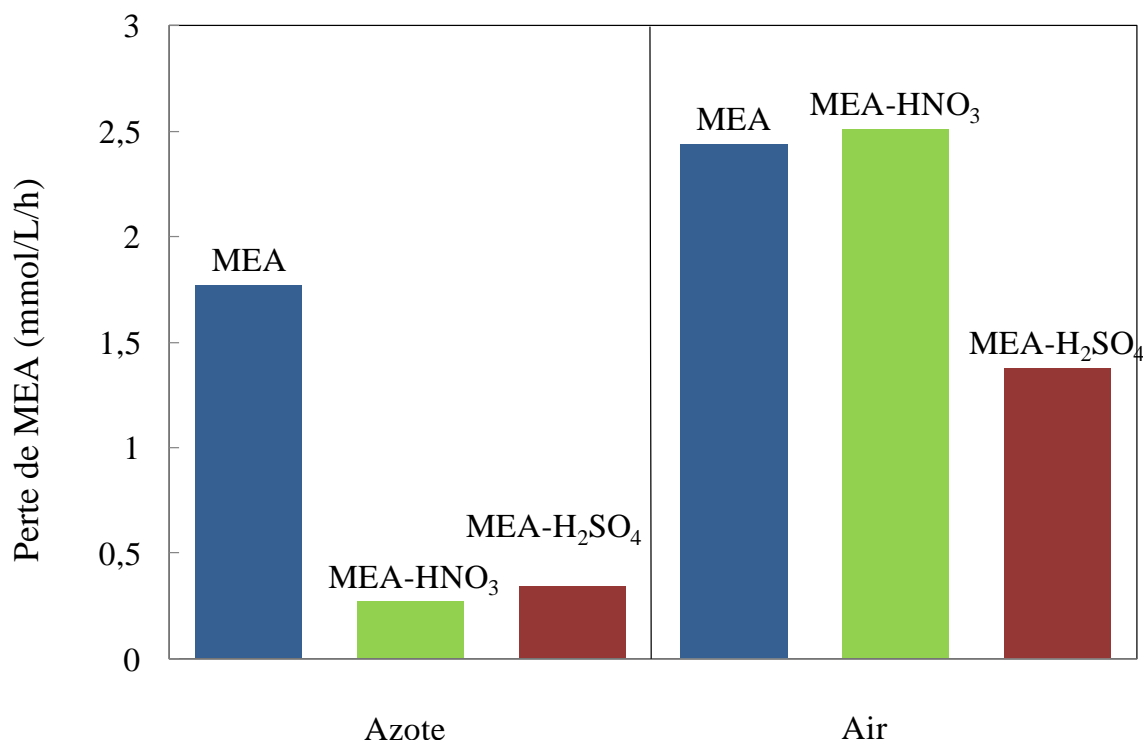


Figure 2-20. Vitesse de perte de la MEA

Dans le cas de la série sous azote, la perte est plus importante lorsqu'aucune impureté n'est présente dans la solution. L'ajout d'acide sulfurique et nitrique acidifie la solution formant ainsi de la MEA protonée. La conséquence est une diminution de la concentration de la MEA qui diminue ainsi la perte en MEA.

La perte de MEA est plus grande sous un flux d'air que d'azote. Cela est notamment dû à la présence d'oxygène qui initie le mécanisme d'oxydation. L'ajout d'impuretés dans la solution de référence diminue la vitesse de perte à part dans le cas de l'ajout d'acide nitrique sous flux d'air. L'ajout d'acides sulfurique et nitrique n'a pas le même effet. La présence d'acide sulfurique diminue la perte contrairement à la présence d'acide nitrique. Pour les mêmes raisons que précédemment, l'ajout d'acide sulfurique diminue la concentration de la MEA. L'ajout d'acide nitrique devrait avoir le même effet. Cela a été prouvé lors de la série d'étude sous flux azote. Cependant, la présence d'acide nitrique augmente la perte de la MEA sous flux d'air. Cela pourrait confirmer la présence d'intermédiaires radicalaires augmentant la dégradation de la MEA en présence d'oxygène.

La figure 2-21 montre la production d'ammoniac durant les études.

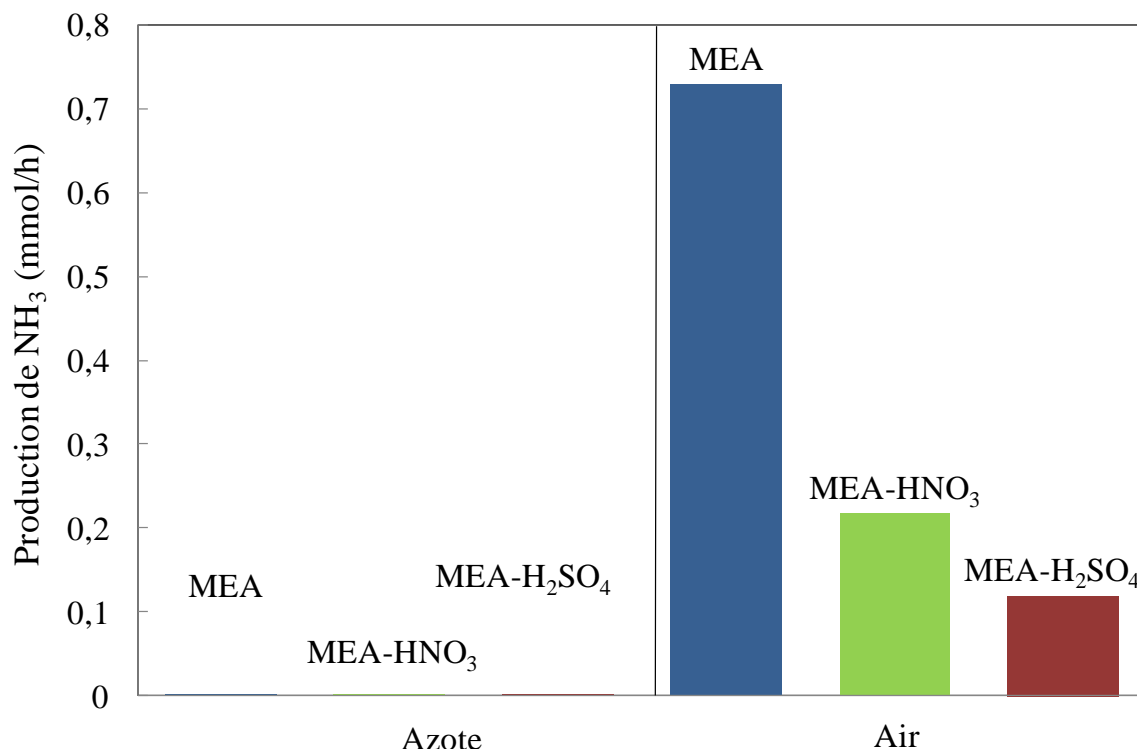


Figure 2-21. Vitesse de production d'ammoniac

Les données concernant la production d'ammoniac sont issues de l'analyse de ce dernier par chromatographie cationique dans le flacon C. La différence entre les deux séries d'expériences est la formation d'ammoniac sous flux d'air alors qu'il n'y a pas de formation d'ammoniac sous flux d'azote. Cela confirme bien que l'ammoniac est un indicateur d'oxydation de la MEA.

On constate une diminution de la production d'ammoniac avec l'acide sulfurique et avec l'acide nitrique. Cependant, la formation d'ammoniac est plus importante en présence d'acide nitrique qu'en présence d'acide sulfurique. Deux explications sont plausibles : la première est la formation de radicaux due à la présence d'acide nitrique augmentant ainsi l'oxydation de la MEA. La deuxième est le caractère diacide de l'acide sulfurique comparé à l'acide nitrique qui possède un seul proton. Pour une même quantité d'acide ajouté, l'acide sulfurique réagit avec deux fois plus de MEA que l'acide nitrique diminuant ainsi plus la concentration de la MEA. Des études complémentaires sont nécessaires afin de déterminer le rôle du nitrate sur la dégradation de la MEA.

La figure 2-22 représente la perte par volatilité de la MEA.

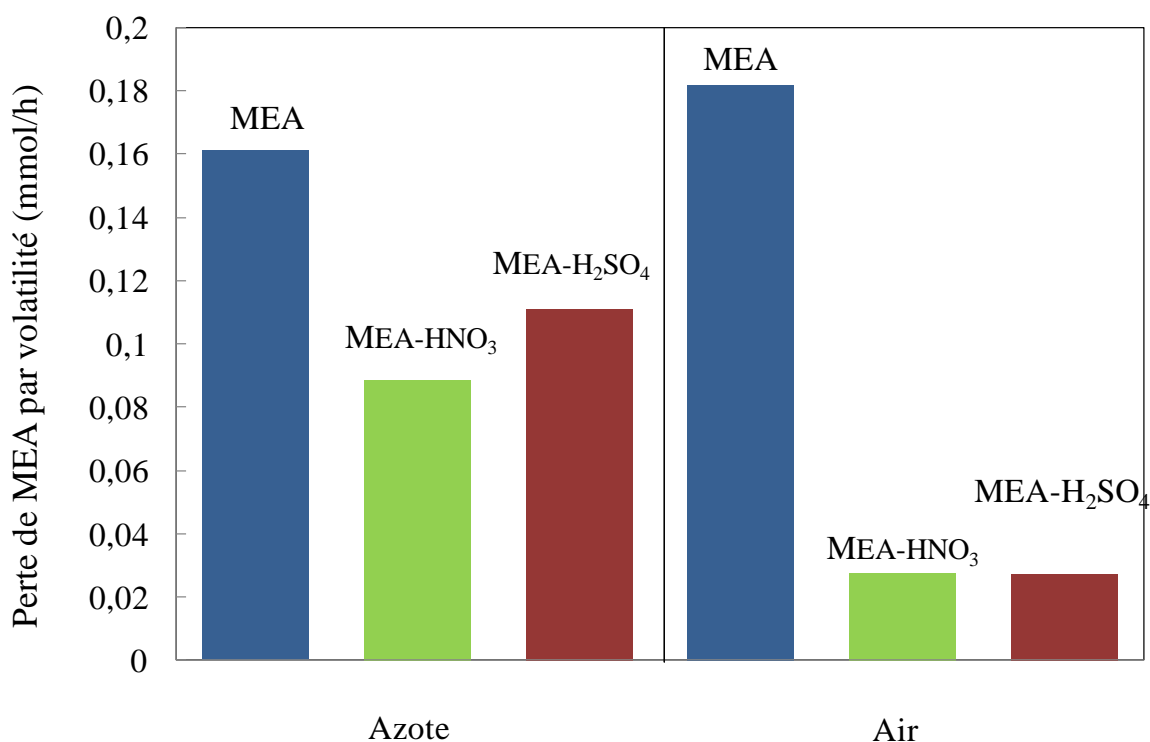


Figure 2-22. Perte de la MEA par volatilité

Ces données ont été déterminées par l'analyse de la MEA par chromatographie cationique dans le flacon C. La perte par volatilité de la MEA est la même que ce soit sous flux d'azote ou d'air lorsqu'aucune impureté n'est ajoutée. L'ajout d'acide diminue la perte par volatilité de la MEA. Nous avons vu dans un paragraphe précédent (Cf. chapitre 2/II/1 Volatilité de la MEA) que la volatilité de la MEA dépend de sa fraction molaire. L'ajout d'acide diminue la fraction molaire de la MEA diminuant ainsi sa perte par volatilité.

Les figures 2-23 et 2-24 illustrent la formation de l'acétate et du formiate durant les études.

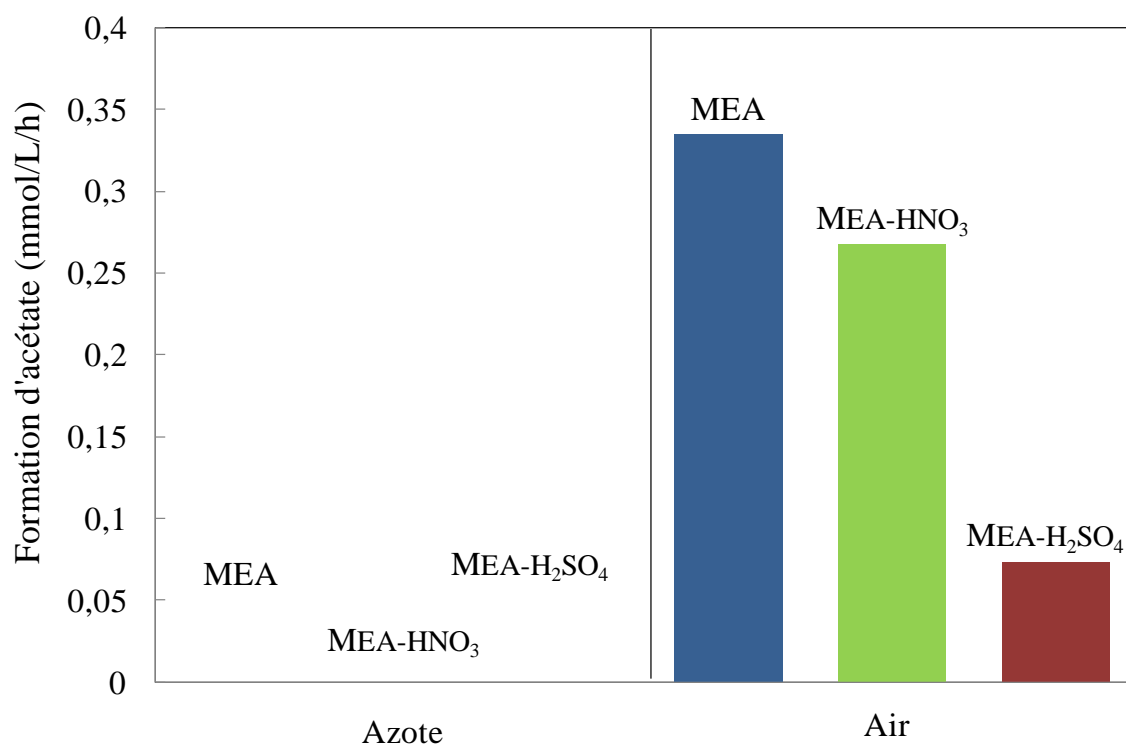


Figure 2-23 Formation de l'acétate

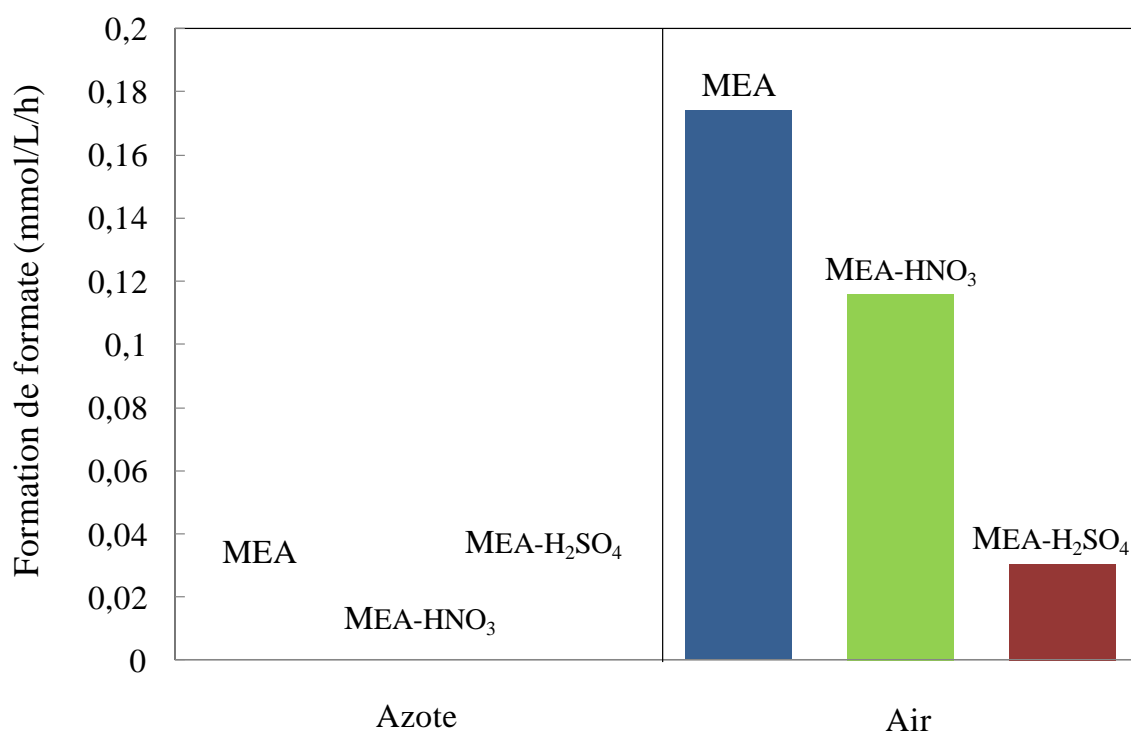


Figure 2-24. Formation du formiate

Les résultats sont issus de l'analyse en chromatographie anionique du flacon B. Ces résultats confirment les précédentes hypothèses à savoir que l'oxydation a lieu en présence d'oxygène.

Le formiate et l'acétate sont des produits d'oxydation de la MEA. Dans le cas de la série avec l'air, nous pouvons apercevoir que la formation de l'acétate est plus importante grande que celle du formiate.

La figure 2-25 compare nos résultats à ceux de la littérature.

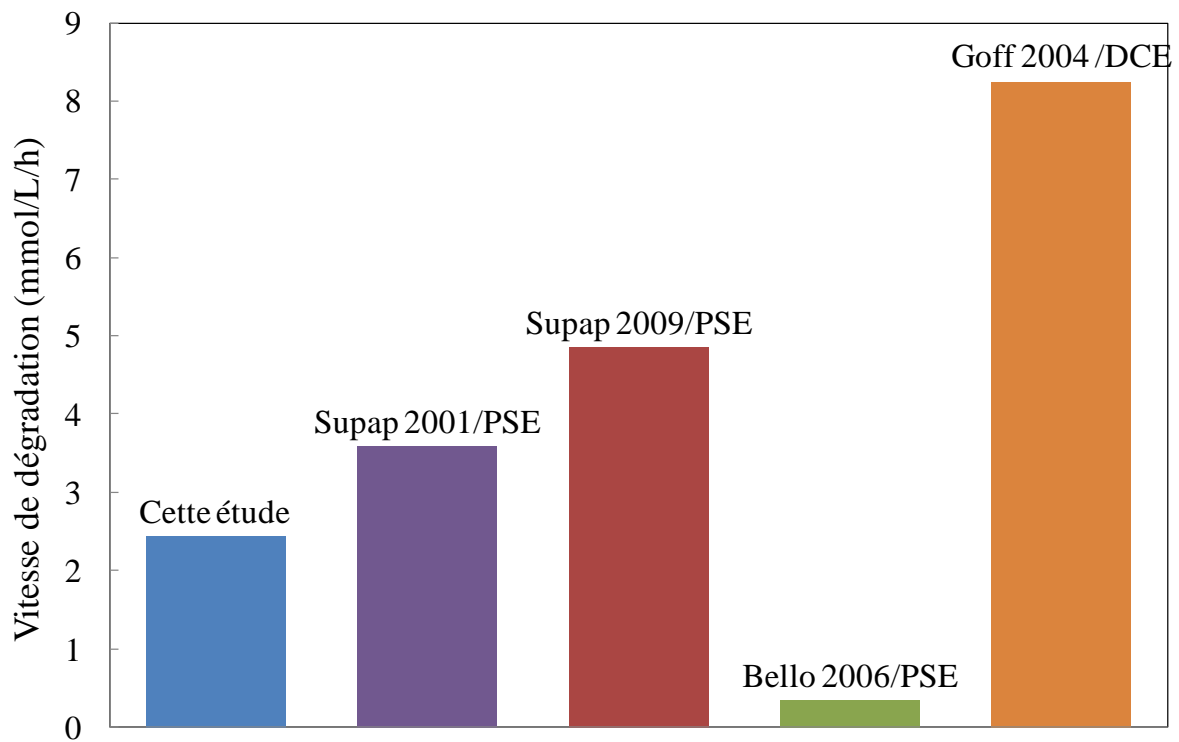


Figure 2-25. Comparaison de la perte de MEA avec la littérature

(PSE : *Process Systems Engineering Laboratory* DCE : *Department of Chemical Engineering*)

Nos résultats ont été comparés avec ceux de la littérature dans les mêmes conditions (sous flux d'air à 50°C pour une solution de MEA à 30% massique). La figure montre que nos résultats s'insèrent dans les bornes de résultats existantes dans la littérature. La divergence visible est due aux conditions expérimentales. L'hydrodynamique des différentes expériences n'est pas la même. Dans le cas du laboratoire PSE à Regina (Canada), le dispositif est un réacteur agité fermé où l'hydrodynamique dépend notamment de la vitesse d'agitation. Alors qu'un réacteur à bullage est utilisé par le laboratoire DCE au Texas (États-Unis) et cette étude, l'hydrodynamique dépend dans ce cas de la surface de contact gaz-liquide. La vitesse de dégradation de la MEA est liée à l'hydrodynamique des différents réacteurs.

IV. Conclusion

La perte de solvant est un point important dans le procédé puisqu'elle revient à près de 12% des coûts annuels du procédé de captage (Rao et Rubin 2002). De plus, il est recommandé de changer l'intégralité du solvant quand il comporte plus de 10% de produits de dégradation par rapport à la concentration de l'amine dans le procédé (Kohl et Nielsen 1997).

Des solutions alternatives au remplacement total du solvant existent dans la littérature. L'une d'elles est l'utilisation d'une unité de traitement en continu qui sépare les impuretés du solvant. Cette séparation peut être opérée par une membrane de séparation, une colonne échangeuse d'ions ou une unité de distillation incorporée au procédé tel que le *Reclaimer* (Dumée et al. 2012). L'autre possibilité est l'ajout d'additifs tels que des antioxydants. En annexe 9, se trouve une grande liste de brevets d'antioxydants permettant de ralentir l'oxydation de la MEA dans le procédé de captage de CO₂ en postcombustion.

Ces alternatives (que ce soit l'installation d'unités de séparation ou l'ajout d'additifs) ont également un coût et peuvent augmenter le prix du dioxyde de carbone produit ou ne pas concurrencer le remplacement total du solvant. Pour mieux cerner les phénomènes de dégradation, différentes expériences ont été réalisées dans ce qui suit. Ces expériences sont focalisées sur l'oxydation de la MEA puisqu'elle représente la plus grande partie de la perte de la MEA.

Tout d'abord, des mesures d'oxygène dissous complémentaires ont été réalisées afin de comprendre les phénomènes d'oxydation. En effet, les données disponibles dans la littérature concernent le mélange MEA/H₂O. C'est insuffisant pour le cas réel, car il faut prendre en compte la quantité de dioxyde de carbone absorbée. Pour cette raison, les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse ont introduit le taux de charge en CO₂ (MEA/H₂O/CO₂) pour compléter cette lacune. L'impact de l'absorption du CO₂ a été observé et donc l'effet du changement de composition de la solution, sur la quantité d'oxygène dissous. Les résultats montrent une diminution de la concentration en oxygène avec l'augmentation de la température et la quantité de CO₂ absorbée. Les mesures montrent une très faible quantité d'oxygène dissous dans les conditions d'une colonne d'absorption (taux de charge entre 0,2 et

0,5 et une température avoisinant de 50°C). Afin d'observer l'impact des impuretés sur l'oxygène dissous, des mesures ont été réalisées en présence d'impuretés telles que l'acide nitrique et sulfurique. L'introduction d'impuretés ioniques diminue la concentration en oxygène dissous dans le solvant confirmant ainsi les données de la littérature.

L'autre objectif est de déterminer les produits majoritaires de dégradation et l'influence des impuretés telles que sulfates et nitrates sur la dégradation de la MEA. Afin de déterminer les produits de dégradation majoritaire, un banc d'essai et des méthodes analytiques ont été mis en place. Ces méthodes analytiques ont été développées afin d'analyser les produits de dégradation oxydative puisque le mécanisme d'oxydation représente la plus grande perte de solvant. Les expériences ont notamment permis de trouver les produits de dégradation tels que l'acide formique ou acétique ou encore observer l'influence de l'ajout d'acide sur la dégradation de la MEA.

Nous avons, grâce aux résultats de ce chapitre, déterminé l'effet des impuretés sur la dégradation et aussi les produits de dégradation majoritaires. L'objectif du prochain chapitre sera de déterminer leurs influences sur la vitesse d'absorption du CO₂.

Chapitre 3. Étude de l'impact des polluants sur la cinétique d'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de MEA

I. Introduction

Dans un procédé de captage du CO₂ en postcombustion par une solution de MEA à 30% massique (4,9 mol.L⁻¹), la colonne d'absorption représente 20% de l'investissement financier (pour une composition de fumée à 14% vol CO₂ et un débit de 666 kg.s⁻¹) (Tuinier et al. 2011). Le dimensionnement de cette partie du procédé est donc important. Une mauvaise modélisation du procédé peut soit sur ou sous-évaluer la capacité du procédé et ainsi ne pas remplir le cahier des charges initialement prévu. La modélisation de la colonne d'absorption nécessite deux types de données. Les premières concernent l'équipement (nombre d'éléments par unité de volume, taux de porosité, masse volumique du garnissage, surface d'échange, etc.). Ces données sont fournies par le constructeur de la colonne. Les secondes données dépendent du système chimique utilisé (constante de réaction, viscosité, tension de surface, etc.).

Pour étudier l'absorption chimique du dioxyde de carbone dans une solution de MEA, des dispositifs expérimentaux existent, l'un d'entre eux est la colonne à garnissage. Cependant, deux problèmes se posent sur ce dispositif. Le premier est la détermination de l'aire interfaciale. Il peut être résolu en utilisant des corrélations empiriques existantes (Onda et al. 1968). Le second est le contrôle de l'hydrodynamique de la colonne. Celui-ci dépend du rapport L/G (débit liquide/débit gaz) et de la structure du garnissage.

Pour étudier ce problème, l'utilisation d'un dispositif de mesure permettant de mieux contrôler l'hydrodynamique et l'aire interfaciale est nécessaire. En plus, ce dispositif devra permettre d'effectuer de mesures d'absorption du dioxyde de carbone dans un solvant pour ainsi remonter aux différents paramètres physico-chimiques. Précédemment, l'étude bibliographique sur le système MEA/H₂O/CO₂ a mis en évidence plusieurs lacunes.

Elles concernent notamment l'évolution de la composition au cours du fonctionnement du procédé, qui modifie les paramètres intervenant dans le transfert de matière et le système chimique lui-même. La variation de la composition à trois origines :

- Absorption du CO_2 : formation d'un mélange principalement composé de MEA, H_2O , carbamate et MEA protonée.
- Absorption des gaz acides : formation de sels
- Dégradation du solvant : présence d'impuretés modifiant les propriétés physicochimiques du solvant

Des études ont montré une modification des paramètres de transfert de matière et de la cinétique en fonction de la force ionique (Pohorecki et Moniuk 1988; Tromans 1998). Dans le cas du procédé absorption/désorption, le solvant devient ionique avec l'absorption du dioxyde de carbone formant le carbamate et la MEA protonée. Jusqu'à présent, les données de la littérature pour le système MEA/ H_2O / CO_2 concernent l'absorption du CO_2 dans une solution de MEA et H_2O (Taux de charge (α)=0). Peu d'études ont été réalisées à un taux de charge supérieur à zéro, l'augmentation de la force ionique n'est donc jamais prise en compte.

À partir des différents travaux déjà réalisés dans la littérature, les objectifs sont :

- La réalisation d'un dispositif expérimental permettant la mesure de la cinétique et du transfert de matière
- La validation du dispositif expérimental avec des systèmes connus ($\text{CO}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$)
- La détermination des impacts du taux de charge et des impuretés sur l'absorption du CO_2 dans la MEA

II. Dispositif expérimental

1. Méthodes expérimentales existant dans la littérature

Différents appareils de laboratoire permettant l'analyse de transfert de matière ont été listés dans le tableau 3-1. Ces appareils sont notamment été utilisés dans les études d'absorption de gaz acides dans un solvant. L'aire interfaciale de ces appareils, contrairement à la colonne d'absorption, est connue avec une grande précision. Les différences entre les dispositifs

concernent notamment le temps de contact gaz-liquide, la surface et les différents protocoles analytiques mis en place afin de réaliser un bilan de matière.

Le futur dispositif doit répondre à plusieurs critères :

- Contrôle de l'aire interfaciale
 - Permettant ainsi d'avoir accès à l'hydrodynamique du réacteur, afin de pouvoir séparer la part due au transfert de matière de la part cinétique
- Réacteur fonctionnant en fermé/semi-fermé/ouvert
 - Réalisation d'expériences en stationnaire ou en dynamique
- Contrôle en température côté liquide et côté gaz
- Contrôle de la composition en liquide et en gaz
 - Réalisation d'expériences avec des mélanges de liquides ou de gaz
 - Réalisation de bilans de matière
- Matériaux du dispositif inerte chimiquement
 - Réalisation à partir de matériaux en PTFE afin de découpler avec le phénomène de corrosion

Le réacteur agité a été choisi, car il répondait à ces critères. En plus de cela, l'un des avantages de ce dispositif est sa partie analytique. Elle est composée uniquement d'un capteur de pression pour permettre de réaliser un bilan de matière. Alors que les autres dispositifs demandent la mise en place d'une partie analytique plus lourde telle que la chromatographie gaz et liquide.

Ce dispositif a été utilisé dans la littérature afin de déterminer des paramètres cinétiques et physico-chimiques dans le cas d'absorption de gaz acides par un solvant (Kucka et al. 2002; Kucka et al. 2003; Rivera-Tinoco et Bouallou 2007; Amann et Bouallou 2009; Zoghi et al. 2012).

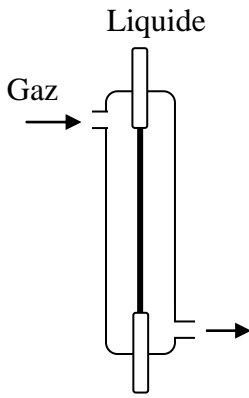
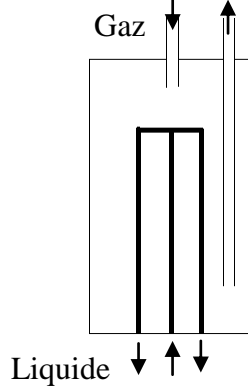
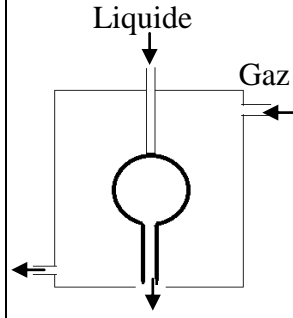
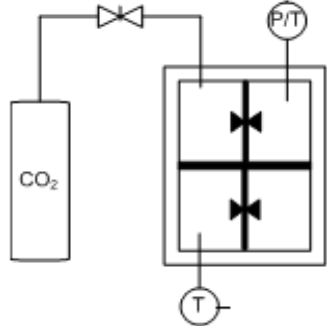
Type	Jet laminaire	Film tombant cylindrique	Film tombant sphérique	Réacteur agité
Schéma				
Temps de contact (s)	10^{-3} - 10^{-1}	10^{-1} -2	0,1-1	-
Aire interfaciale	0,3-10 cm ² Très précis	10-100cm ² Très précis	10-40 cm ² Très précis	80cm ² Précis
Référence utilisant ce dispositif	Babu et al., 1984 Aboudheir et al., 2004	Dugas et Rochelle, 2009 Sakwattanapong et al., 2009	Tamimi et al., 1994; Seo et Hong, 2000	Littel et al., 1992 Kucka et al., 2003 Amann et Bouallou, 2009 Wang et al., 2012

Tableau 3-1. Principaux dispositifs de laboratoire

2. Mise en place d'un dispositif expérimental : réacteur agité (Cellule de Lewis)

La figure 3-1 est un schéma du réacteur agité (Type Cellule de Lewis).

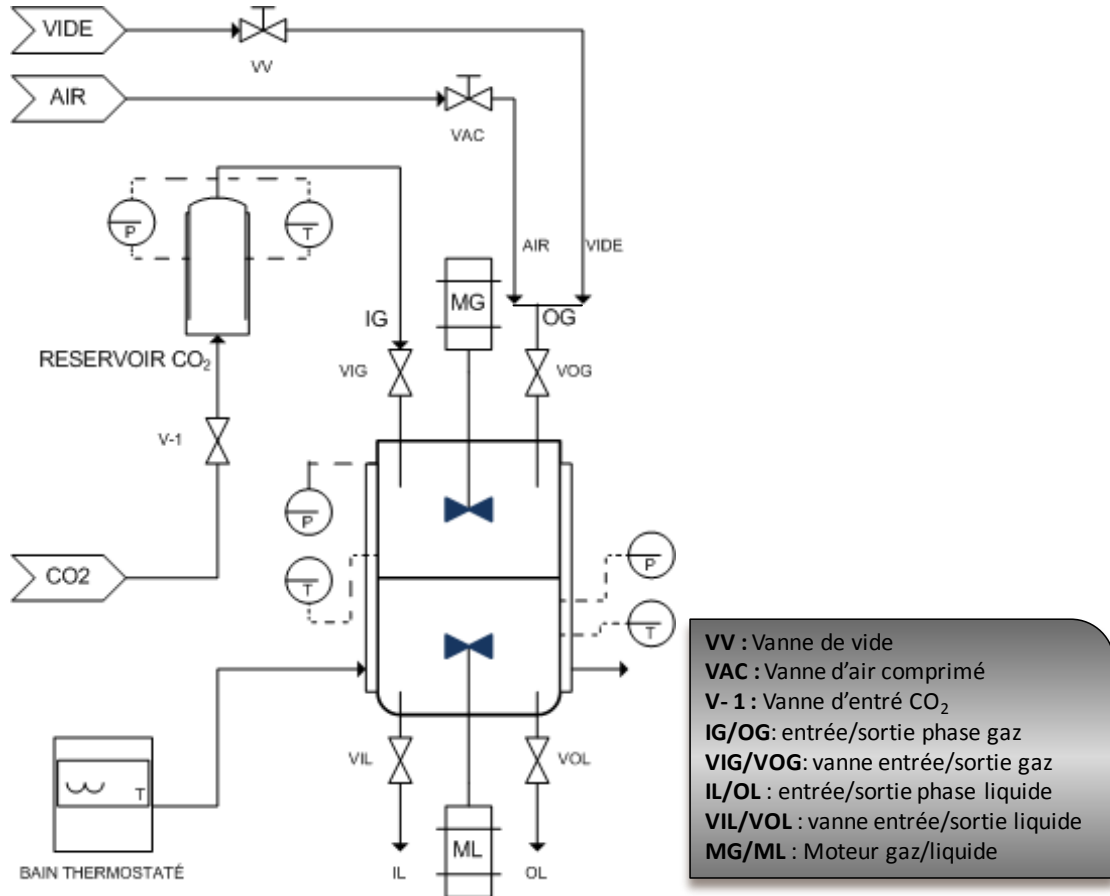


Figure 3-1. Schéma de la cellule de Lewis

Il est composé de deux cylindres en verre double paroi afin qu'un liquide caloporteur puisse réguler la température à l'intérieur de chaque cellule. La température du liquide caloporteur est contrôlée grâce à un bain thermostaté. Le premier cylindre contient la phase gazeuse alors que le second cylindre se situant en dessous contient la phase liquide. Trois brides (supérieure, intermédiaire, inférieure) permettent le maintien des cylindres et l'étanchéité du réacteur. Les brides réalisées en PTFE inerte chimiquement permettront des expériences sans que le solvant corrosif attaque les matériaux constituant le réacteur. Deux turbines, une dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase liquide, permettent de mélanger les différentes parties indépendamment l'une de l'autre. Des capteurs dans les phases gazeuse et liquide permettent de mesurer la pression et la température lors des expériences. Un réservoir de gaz (CO₂) de volume connu en amont permet de mesurer la quantité de CO₂ injectée dans le réacteur grâce à un capteur de pression sur ce réservoir. Les capteurs et les vannes pneumatiques sont reliés

à un automate, lui-même relié à un ordinateur permettant le pilotage et l'enregistrement des données.

3. Protocole expérimental

Afin d'étudier le système, différentes hypothèses sont nécessaires :

- Considérer que la pression totale est égale à la pression partielle du dioxyde de carbone
- Considérer que la composition de la solution ne change pas durant l'absorption, cela nous permettra d'avoir les paramètres en fonction d'une composition précise de la solution

Afin d'être dans ses conditions, un protocole a été mis en place. La figure 3-2 est un schéma explicatif du protocole expérimental.

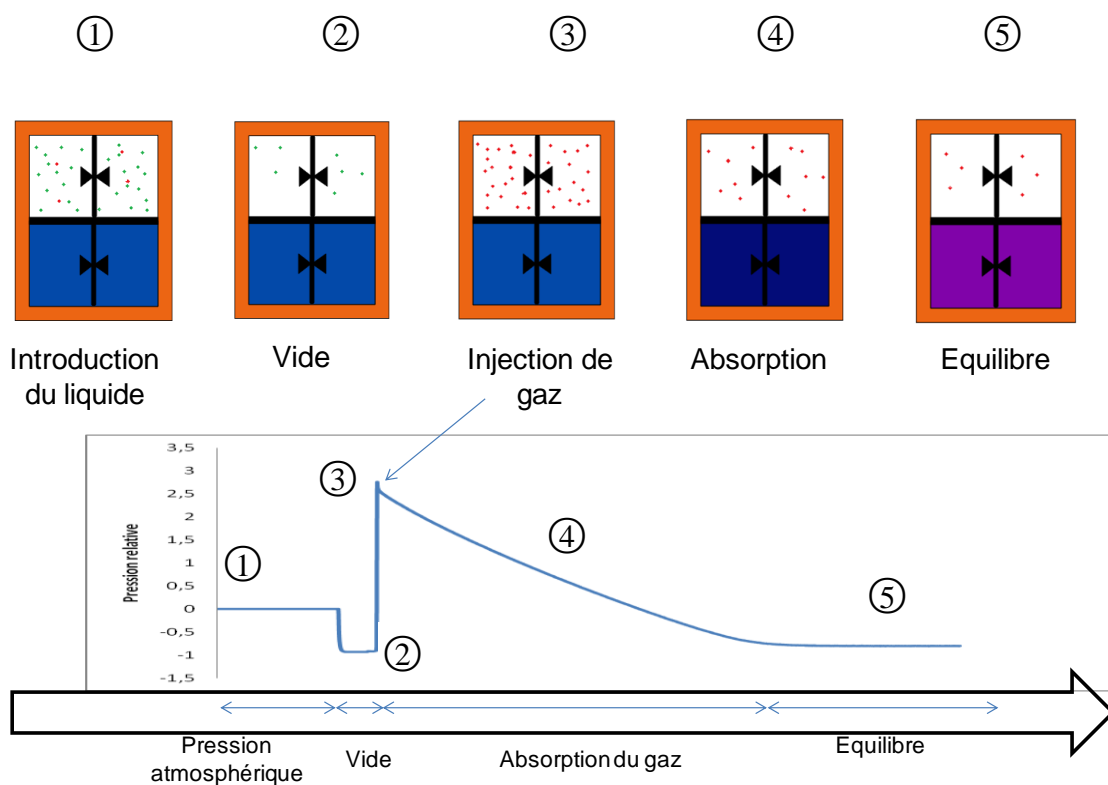


Figure 3-2. Protocole expérimental

Afin d'obtenir les conditions voulues, le protocole opératoire ci-dessous a été mis en place.

① Tout d'abord, la solution est introduite à l'intérieur par le bas du réacteur par aspiration grâce à une pompe à vide. Précisément 500mL de solution sont introduits dans le réacteur.

② Puis le vide est réalisé dans la cellule pendant cinq minutes et nous laissons stabiliser le système en température et en pression.

③ Lorsque le système est stabilisé en température et en pression, des injections sont réalisées.

La caractéristique des injections est qu'une petite quantité de dioxyde de carbone (≈ 20 kPa équivalent à 40 mmol) est introduite à l'intérieur du réacteur à l'aide de vanne automatisée. Comparée à la quantité de MEA présente (2450 mmol pour une solution de $4,9 \text{ mol.L}^{-1}$), la quantité de dioxyde de carbone est petite. Cela permet notamment lors d'une absorption de considérer que la composition du liquide ne varie pas.

④ Lors de l'absorption du CO_2 , la pression à l'intérieur du réacteur diminue.

⑤ L'absorption est terminée lorsque la pression du réacteur se stabilise. Dès lors, une autre injection est réalisée.

L'ensemble de l'expérience s'arrête lorsque la solution est saturée en dioxyde de carbone. Grâce aux micro-injections, le système a besoin d'environ deux cents injections avant de saturer pour une solution de MEA 30% massique. Les premières absorptions sont rapides (3 min) alors que les dernières sont très lentes (plusieurs heures). Cela est notamment dû à la concentration en base qui diminue au fur et à mesure des injections de dioxyde de carbone. Au total, une expérience dure environ une semaine.

III. Approche théorique

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le phénomène de transfert de matière dans le cas de l'absorption d'un gaz dans un liquide agité.

1. Absorption physique

L'absorption physique concerne le transfert de matière d'un gaz dans un liquide. La molécule gazeuse est alors dissoute dans le liquide et reste à l'état dissous. L'équilibre ci dessous (réaction 3-1) est un exemple d'absorption physique notamment lorsque cette dernière est réalisée dans un solvant tel que le méthanol.



Le débit de matière est décrit par l'équation 3-1.

$$\varphi = k_L a ([\text{CO}_2]_l^i - [\text{CO}_2]_l^b) = k_G a (p^b - p^i) \quad \text{Équation 3-1}$$

Il dépend alors :

- du potentiel thermodynamique représentant l'écart de concentration du dioxyde de carbone entre les cœurs des fluides et l'interface
- de l'aire interfaciale (a)
- de l'hydrodynamique du réacteur représentée par k_G (coefficient de transfert côté gaz) et k_L (coefficient de transfert côté liquide)

Dans la littérature, trois modèles principaux sont utilisés pour expliquer le transfert de matière gaz-liquide. Le premier est le modèle proposé par Whitman (1923) qui est le modèle du double film. Le deuxième est le modèle de la pénétration proposé par Higbie (1935), et le troisième est la théorie du renouvellement de surface de Danckwerts (1951).

a. Modèle du double film

La figure 3-3 représente un schéma explicatif du modèle du double film.

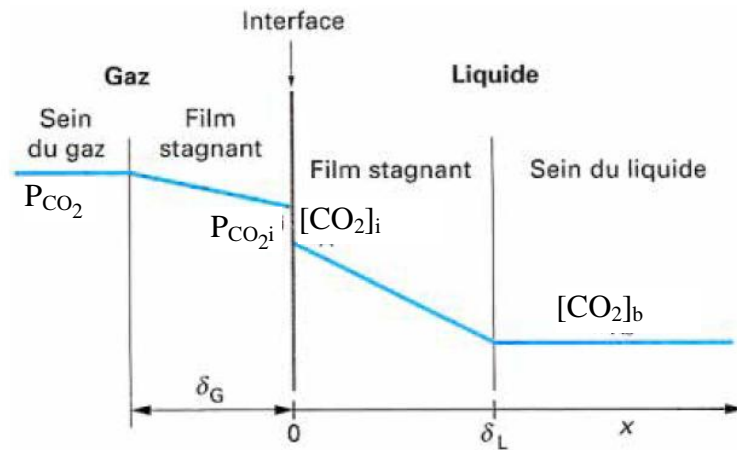


Figure 3-3. Modèle du double film/Profil de concentration dans le cas de l'absorption physique (Roizard et al. 1997)

Ce modèle repose sur la présence de films stagnants d'épaisseurs longueur δ_L du côté liquide et δ_G côté gaz. La composition est considérée comme homogène au sein de chaque phase grâce au système d'agitation dans chaque phase.

Ce modèle conduit à l'équation 3-2 pour le débit de transfert.

$$\varphi = a \times D_a ([CO_2]_i^i - [CO_2]_i^b) / \delta_L \quad \text{Équation 3-2}$$

Le coefficient de transfert côté liquide est décrit alors par l'équation 3-3.

$$k_L = \frac{D_a}{\delta_L} \quad \text{Équation 3-3}$$

Ce coefficient dépend alors du coefficient de diffusion du gaz acide (D_a) et de l'épaisseur du film stagnant (δ_L).

b. Modèle de la pénétration

Le deuxième modèle est basé sur le principe que les éléments à la surface sont remplacés par des éléments au sein de la phase liquide. Le débit de transfert est alors décrit par l'équation 3-4.

$$\varphi = a([CO_2]_l^i - [CO_2]_l^b) 2 \sqrt{\frac{D_a}{\pi \theta}} \quad \text{Équation 3-4}$$

D'où

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_a}{\pi \theta}} \quad \text{Équation 3-5}$$

Le débit molaire d'absorption est alors dépendant d'un terme θ qui est le temps d'exposition des éléments avant que ces derniers soient remplacés par les éléments au sein du liquide.

c. Théorie du renouvellement de surface

A la différence du précédent modèle (d'Higbie), ce modèle ne considère pas un temps d'exposition mais une fréquence de remplacement des éléments de la surface par des éléments au sein du liquide.

$$\varphi = a([CO_2]_l^i - [CO_2]_l^b) \sqrt{D_a S} \quad \text{Équation 3-6}$$

d'où

$$k_L = \sqrt{D_a S} \quad \text{Équation 3-7}$$

Dans ce cas-là, le débit d'absorption dépend d'un terme S (en $[T]^{-1}$) qui est la fréquence de remplacement.

Les trois modèles permettent d'expliquer l'absorption d'un gaz au sein d'un liquide. Le modèle de la pénétration et du renouvellement de surface sont difficiles d'utilisation car nous devons avoir accès à la donnée θ ou S . Le modèle du double film est ici simple d'utilisation et permet de décrire de manière globale l'ensemble des phénomènes intervenant dans le transfert

gaz-liquide. Par la suite, ce modèle sera donc utilisé afin de décrire les différents régimes d'absorption.

2. Absorption chimique

Dans le cas du transfert chimique, en plus du transfert physique, le système est accéléré par une réaction chimique. Afin de décrire ce phénomène, le facteur d'accélération (E) est introduit dans le flux d'absorption. Dans le cas où le facteur E est égal à 1, le système est proche de l'absorption physique. La figure 3-4 représente le profil de concentration dans le modèle du double film. Le profil de concentration côté liquide n'est plus linéaire contrairement à celui lors de l'absorption physique.

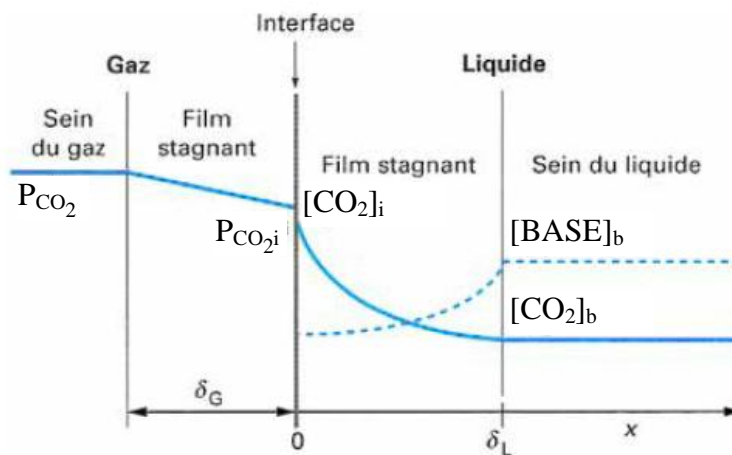


Figure 3-4. Modèle du double film/Profil de concentration dans le cas de l'absorption chimique (Roizard et al. 1997)

L'équation 3-6 décrit le débit molaire d'absorption dans le cas de l'absorption chimique.

$$\varphi = Ek_L a ([CO_2]_i^i - [CO_2]_i^b) \quad \text{Équation 3-8}$$

Différents nombres adimensionnels permettent de déterminer le régime cinétique tel que le nombre Z ou de Hatta. Le nombre Z permet de comparer la diffusivité de la base avec celle de l'acide au sein du côté liquide (cf. équation 3-9). Le nombre de Hatta est décrit par l'équation 3-10 et reflète la concurrence entre la vitesse de réaction et le transfert de matière. Le calcul du nombre de Hatta permet de nous renseigner sur le régime cinétique du système.

$$Z = \frac{D_{base}[Base]}{D_{acide}[Acide]_i} \quad \text{Équation 3-9}$$

$$Ha = \frac{\sqrt{k[Base]^{n-1}D_{acide}}}{k_L} \quad \text{Équation 3-10}$$

Dans le tableau 3-2, sont listés les différents régimes d'absorption d'un gaz dans un liquide avec les profils de concentration dans le cas du modèle du double film.

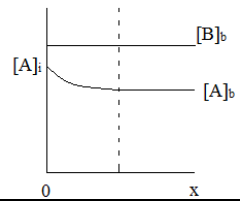
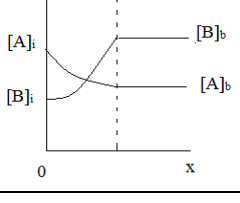
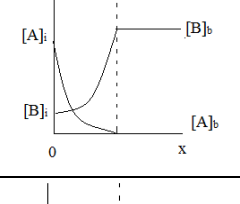
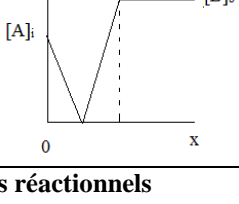
Régime réactionnel	Critères	Profil de concentration côté liquide
Régime lent	$Ha < 0,3$	
Réaction à vitesse modérée	$0,3 < Ha < 3$	
Réaction rapide	$3 < Ha < E/2$	
Réaction instantanée	$10 E < Ha$	

Tableau 3-2. Caractéristiques des régimes réactionnels

Le facteur d'accélération (E) présent dans l'équation 3-8 représente le rapport du débit molaire d'absorption en présence de réaction chimique sur un débit molaire d'absorption physique. La figure 3-5 montre la variation du facteur E en fonction du nombre de Ha et Z.

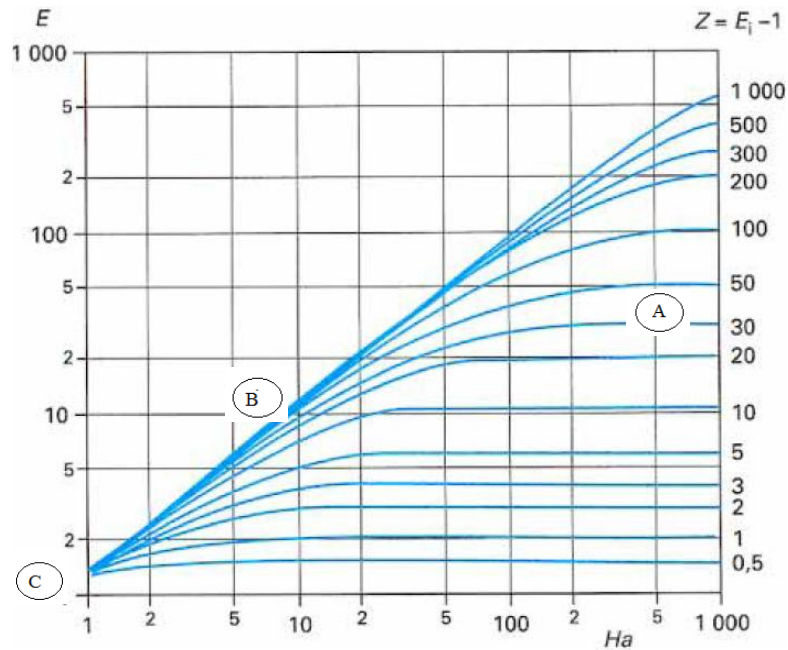


Figure 3-5. Variation du facteur d'accélération E pour une réaction d'ordre 2, en fonction du critère de Hatta et de Z , pour $Ha > 3$ (Roizard et al. 1997)

Ce graphique comporte trois zones décrites par Laurent (1975).

- Zone A : Régime instantané. La réaction est réalisée dès le contact entre les produits de réaction c'est-à-dire à l'interface gaz-liquide.
- Zone B : Régime du « pseudo premier ordre ». La vitesse de réaction est rapide et dépend du temps de contact et de la surface interfaciale.
- Zone C : Régime lent si bien que la valeur est proche de 1 et ce système peut être considéré comme une absorption physique.

Afin de connaître le régime cinétique du système, il est important de connaître la valeur du nombre de Hatta. Sa valeur, décrite dans l'équation 3-10, dépend des paramètres suivants :

- Constante cinétique (k)
- Concentration de la base ($[BASE]$)
- Coefficient de diffusion (D_{CO_2})
- Coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L)
- Ordre de réaction (n)

3. Conclusion

La première étape du projet était la réalisation du dispositif en s'assurant son bon fonctionnement (bonne étanchéité, sécurité du dispositif, supervision, acquisition des données). En utilisant le réacteur, l'objectif est de déterminer l'impact du taux de charge et des impuretés sur l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA 30%. Afin de réaliser cet objectif, une caractérisation de l'hydrodynamique de la cellule (k_L) sera réalisée. La caractérisation est essentielle avant de commencer les expériences. Cette dernière nous permet de déterminer le régime cinétique en calculant le nombre de Hatta. Des expériences seront faites pour différents solvants avec ou sans impuretés. La maîtrise des équations de transfert de matière permettra de déterminer les différents paramètres physico-chimiques ou cinétiques correspondant au système étudié permettant ainsi de déterminer l'impact de la variation de composition du solvant sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone.

IV. Caractérisation hydrodynamique

L'hydrodynamique du réacteur est déterminée en étudiant l'absorption physique d'un système. Le système chimique choisi est l'absorption du dioxyde de carbone dans l'eau. L'absorption du dioxyde de carbone est considérée comme une absorption physique due à la cinétique de réaction lente (Kucka et al. 2003). L'absorption du dioxyde de carbone se passe en quatre étapes qui sont schématisées dans la figure 3-6.

- A- Mises en dépression du réacteur
- B- Injection du CO₂
- C-Absorption physique du CO₂ dans le solvant
- D- Équilibre gaz-liquide

Lors de l'équilibre gaz-liquide, la pression ne revient pas à la pression avant injection. Cela caractérise l'absorption physique.

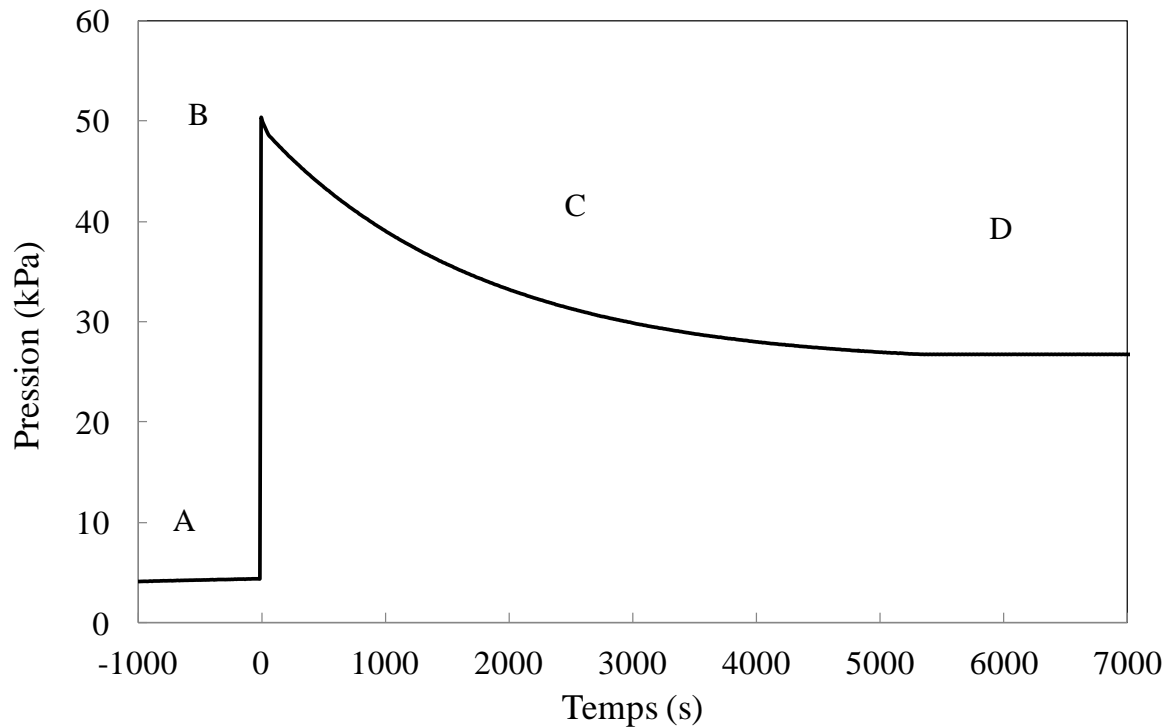


Figure 3-6. Exemple d'absorption du dioxyde de carbone dans de l'eau

1. Modélisation du transfert de matière dans le cas de l'absorption physique

Lors de l'absorption d'un gaz par un solvant, le débit d'absorption peut être déterminé par l'équation ci-dessous.

$$\varphi = k_L a ([CO_2]_l^i - [CO_2]_l^b) = k_G a (p^b - p^i) \quad \text{Équation 3-11}$$

Dans le cas où nous travaillons avec une pression partielle de gaz pur, le coefficient de transfert gaz peut être négligé. Plusieurs simplifications peuvent être réalisées sur cette équation. En utilisant la loi de Henry, nous pouvons tout d'abord déterminer la concentration en dioxyde de carbone à l'interface.

$$[CO_2]_l^i = \frac{p_i}{He} = \frac{[CO_2]_g RT}{He} \quad \text{Équation 3-12}$$

Le débit d'absorption est une quantité de matière absorbée (ici le dioxyde de carbone) par une unité de temps. Si on utilise la pression, nous pouvons obtenir l'équation 3-13 à partir de l'équation 3-11.

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{RT}{V_g} k_L a \left(\frac{[CO_2]_g RT}{He} - [CO_2]_l^b \right) \quad \text{Équation 3-13}$$

En résolvant cette équation différentielle, nous pouvons obtenir la variation de la pression en fonction du temps à l'intérieur de la cellule. Dans l'équation 3-13, deux termes sont caractéristiques de la cellule, ce sont V_g (volume de la phase gaz) et a (aire interfaciale). L'un de ces termes (He : constante d'Henry) est caractéristique du système chimique utilisé et l'autre (k_L : coefficient de transfert côté liquide) de l'hydrodynamique de la cellule. Le volume gaz (V_g) est déterminé à partir du volume total du réacteur moins le volume de solvant introduit. Dans le cas de l'aire interfaciale, cette dernière est déterminée géométriquement. Pour la constante de Henry dans l'eau, elle est déterminée par l'équation 3-14 (Versteeg et Swaaij 1988). En connaissant les caractéristiques de la cellule et celles du système, nous pouvons déterminer l'hydrodynamique de la cellule (k_L).

$$He = 2,82 \times 10^6 \exp [-2044/T] \quad \text{Équation 3-14}$$

Afin de déterminer l'hydrodynamique de la cellule, il faut réaliser des expériences à différentes températures et régimes d'écoulement au sein du réacteur. En utilisant les données expérimentales, le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) sera déterminé grâce à un programme de calcul qui intégrera l'équation différentielle couplée avec une partie d'optimisation des paramètres permettant ainsi d'estimer k_L .

2. Programme de calcul

L'objectif du programme est d'estimer le paramètre inconnu (k_L) en utilisant le modèle décrit précédemment (Cf. Equation 3-13). Un schéma descriptif du programme se trouve en figure 3-7.

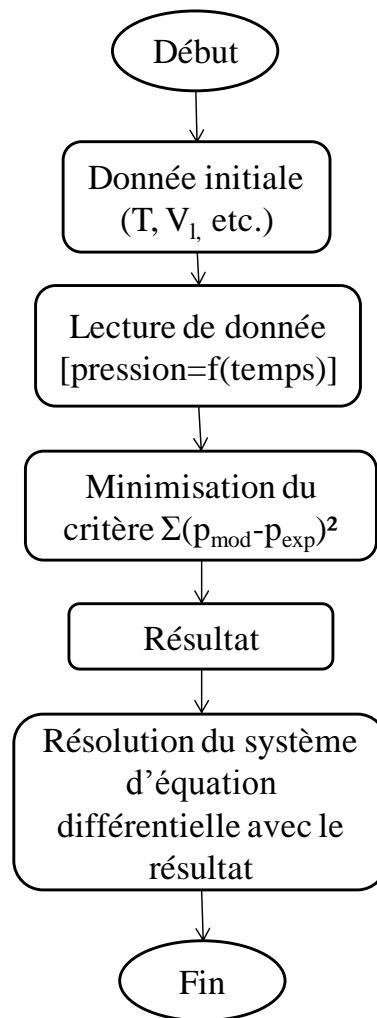


Figure 3-7. Schéma descriptif du programme utilisé

L'objectif du 'recherche de minimum' est d'estimer la valeur de k_L afin que le modèle se rapproche le plus des données expérimentales. Le critère de la recherche du minimum est décrit par l'équation 3-15.

$$\text{Critère} = \sum (P_{\text{mod}} - P_{\text{exp}})^2$$

Équation 3-15

3. Résultat

À partir des données de l'expérience (Cf. figure 3-6) et du modèle de transfert (équation 3-13), nous pouvons déterminer l'hydrodynamique du réacteur.

La figure 3-8 est la comparaison entre la modélisation et les données expérimentales.

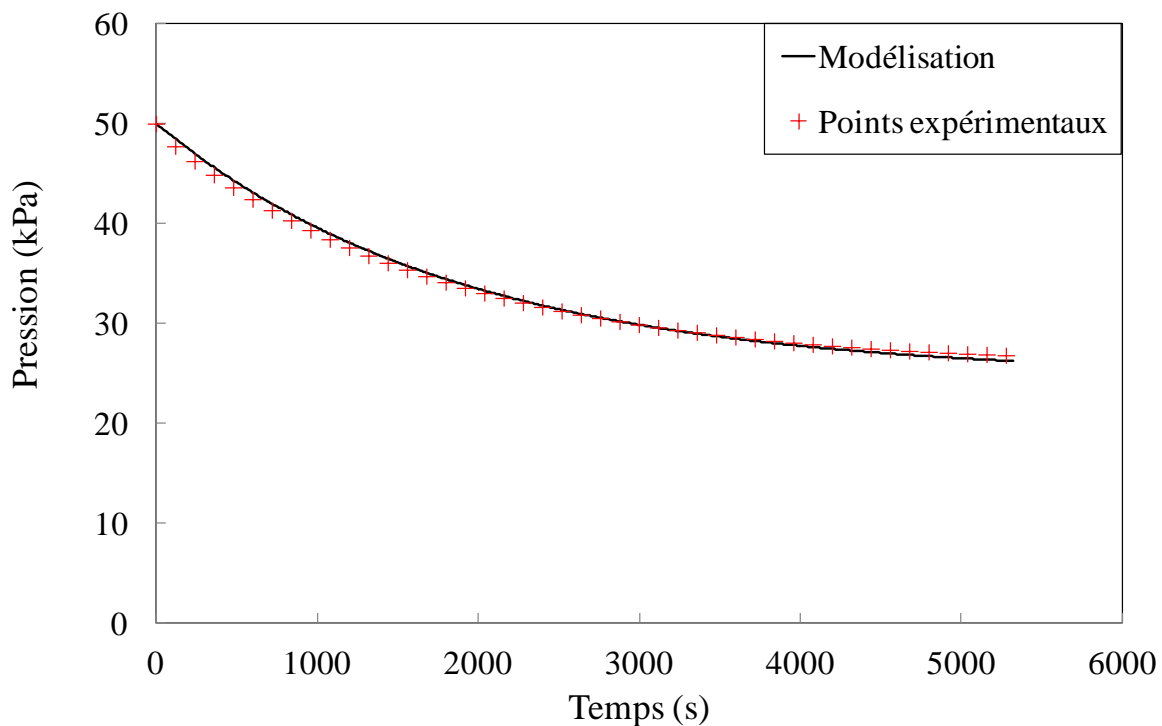


Figure 3-8. Absorption du CO₂ dans H₂O à 8°C et N_L=153rpm

L'écart entre le modèle et l'expérimentation ne dépasse pas 5 %. Ce modèle permet alors de décrire l'absorption physique dans un réacteur agité. Afin de caractériser la turbulence dans le réacteur, d'autres expériences ont été réalisées. Les expériences et les résultats sont décrits dans l'annexe 10. Afin de déterminer le coefficient de transfert de masse k_L , nous pouvons utiliser le principe de l'analyse dimensionnelle dans le cas de la théorie de la couche limite. Il est alors possible de le relier aux différents paramètres intervenant dans le phénomène de transfert de matière (température, viscosité dynamique, etc.).

On utilise une corrélation classique (équation 3-16) avec trois nombres adimensionnels. Dans le cas du transfert par convection, elle relie les nombres de Reynolds (équation 3-17) et de Schmidt (équation 3-18) au nombre de Sherwood (équation 3-19). L'objectif est de déterminer grâce aux mesures expérimentales les constantes C_1 , C_2 et C_3 , caractéristiques de notre système.

$$Sh = C_1 \times Re^{C_2} \times Sc^{C_3} \quad \text{Équation 3-16}$$

$$Re = \frac{\rho N_I D_{ag}^2}{\mu} \quad \text{Équation 3-17}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_a} \quad \text{Équation 3-18}$$

$$Sh = \frac{k_L D_{cel}}{D_a} \quad \text{Équation 3-19}$$

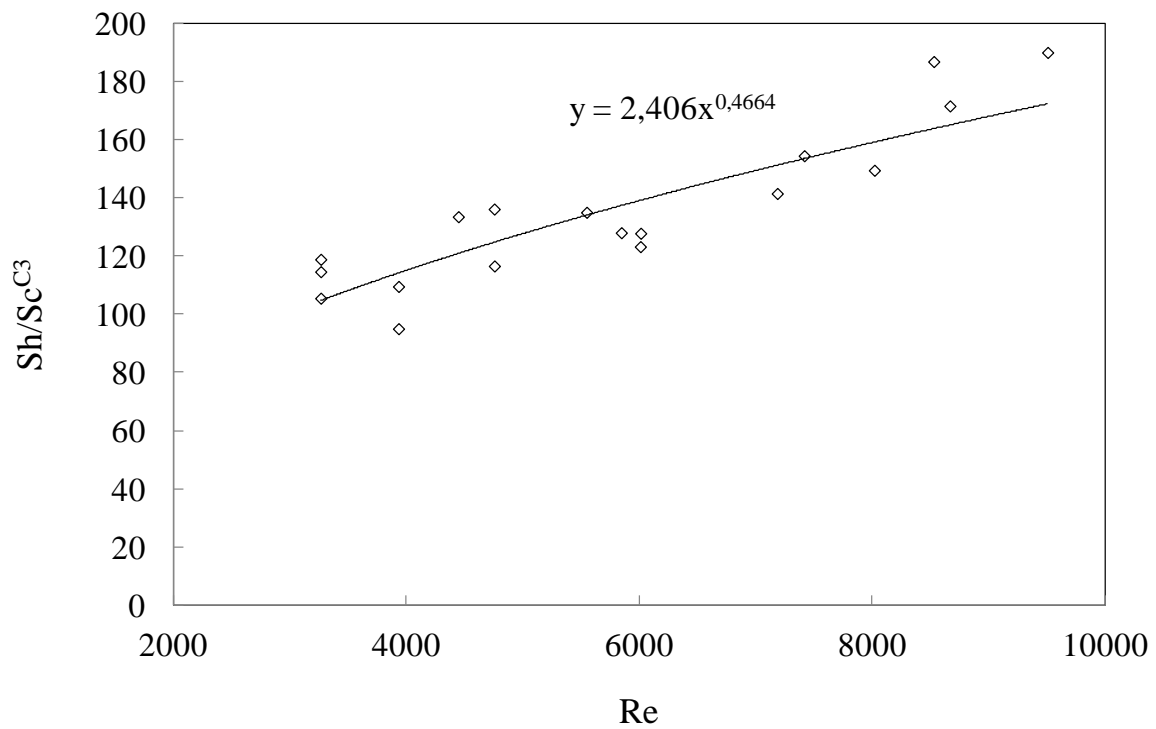


Figure 3-9. Corrélation de l'hydrodynamique de la cellule

Les résultats nous permettent d'établir une corrélation caractérisant le réacteur pour un domaine de validité.

$$Sh = 2,406 \times Re^{0,466} \times Sc^{1/3} \quad \text{Équation 3-20}$$

Le domaine de validité de l'équation 3-20 est mentionné dans le tableau 3-3.

Nombre adimensionnel	Intervalle de validité
Sh	[900-1400]
Re	[3200-9500]
Sc	[200-1150]

Tableau 3-3. Domaine de validité de l'équation 3-20

V. Représentation graphique et répétabilité des expériences

Après avoir déterminé l'hydrodynamique du réacteur, l'objectif est de déterminer la répétabilité et la reproductibilité du dispositif. Pour cela, la même expérience sera réalisée plusieurs fois.

La figure 3-10 représente six profils d'absorption correspondant à différents taux de charge sur l'ensemble des injections. L'utilisation de ce type de graphique est inappropriée pour représenter l'ensemble des injections réalisées.

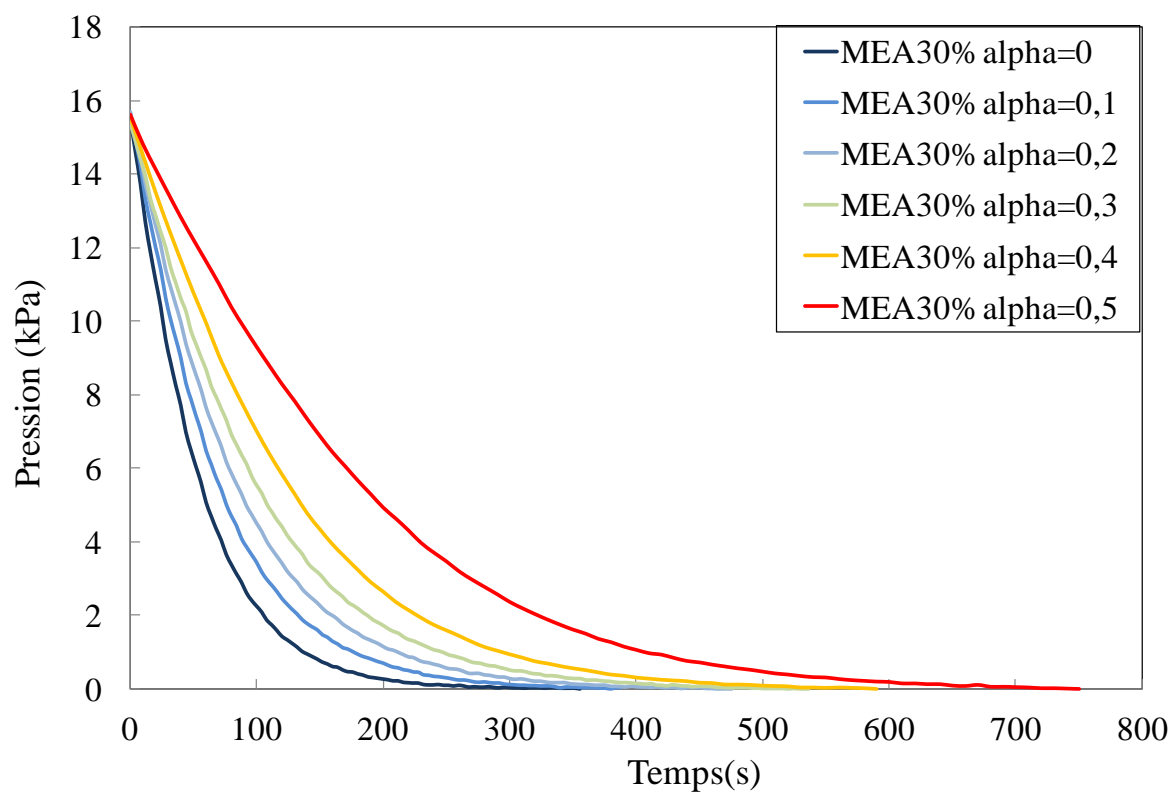


Figure 3-10. Profil d'absorption du CO₂ dans une solution de MEA 4,9mol.L⁻¹ à 20°C dans la cellule de Lewis

Afin de représenter toutes les injections, une autre représentation graphique a été utilisée. La figure 3-11 représente le traitement mathématique effectué sur les courbes d'absorption.

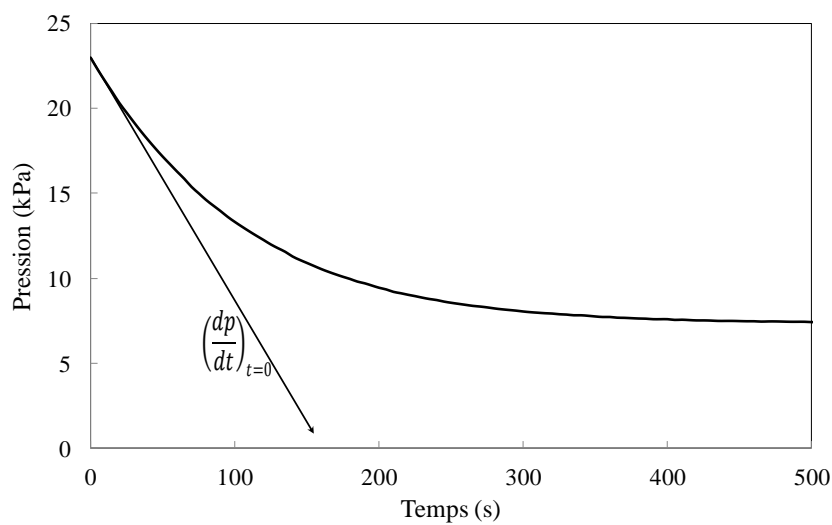


Figure 3-11. Traitement mathématique des courbes d'absorption

A partir des courbes d'absorption, nous avons traité les courbes afin d'obtenir la pente à l'origine. La pente à l'origine représente la vitesse initiale d'absorption. Nous considérons que la vitesse initiale d'absorption est caractéristique du profil d'absorption. Le traitement de l'ensemble des courbes d'absorption d'une expérience a été réalisé et le résultat se trouve sur la figure 3-12.

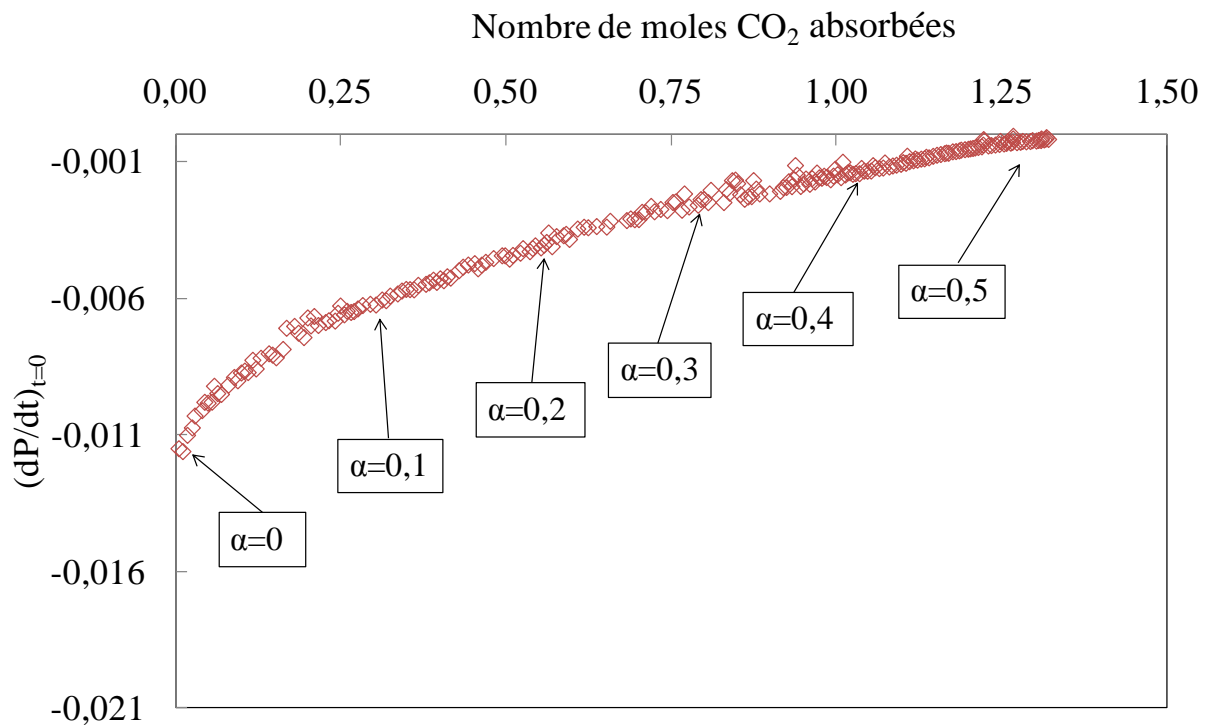


Figure 3-12. Traitement graphique des résultats pour une solution de MEA 4,9mol.L⁻¹ à 20°C :
Pente à l'origine

Chaque profil d'absorption est donc représenté par un point. Lorsque cette valeur augmente, cela signifie que la pente à l'origine augmente donc que la vitesse d'absorption diminue. Ce type de représentation nous permet de rassembler l'ensemble des profils d'absorption (≈ 200 profils) d'une expérience sur un seul graphique.

La figure 3-13 montre les résultats de trois expériences identiques : absorption du CO₂ dans une solution de 11,7% massique en MEA.

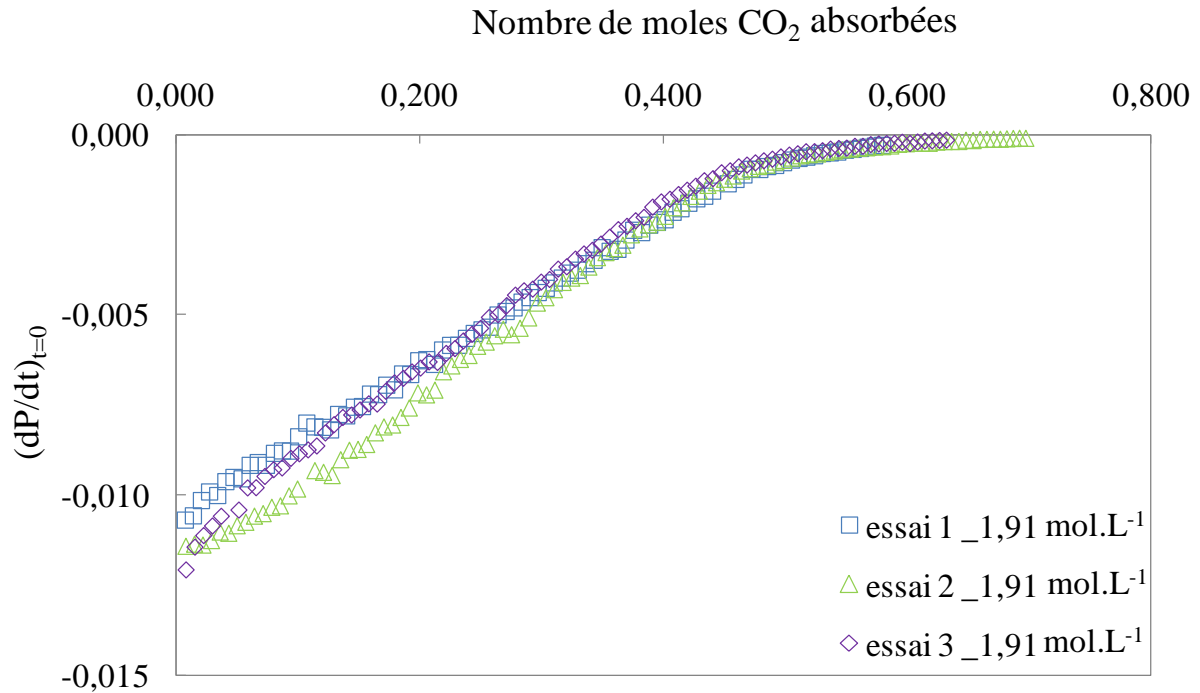


Figure 3-13. Répétabilité de mesures réalisées sur une solution de MEA à $1,91 \text{ mol.L}^{-1}$ (11,7% massique)

Nous observons l'augmentation de la pente à l'origine en fonction de la quantité de CO_2 absorbée. Les résultats montrent une bonne répétabilité de l'expérience permettant ainsi de déterminer l'incertitude sur les résultats obtenus. En répétant l'expérience, l'écart entre ces derniers est inférieur à 7%. L'origine de cet écart peut être notamment due à une pression de l'inerte différente lors de la réalisation du vide dans le réacteur.

Par la suite, chaque expérience réalisée sera traitée par un programme de calcul afin d'obtenir la pente à l'origine pour chaque profil d'absorption. Ce traitement nous permettra de comparer les expériences entre elles.

VI. Validation du dispositif expérimental : étude du système $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

L'objectif de la thèse est d'étudier l'impact des impuretés sur l'absorption du CO_2 dans un solvant contenant de la MEA. Avant de réaliser l'objectif, un travail préliminaire doit être effectué. Il faut valider le dispositif et le modèle (comprenant le transfert de matière et le mécanisme de cinétique) avec un système connu.

Comme nous avons dit précédemment, l'un des principales lacunes du système MEA/H₂O/CO₂ est que ce dernier ne prend pas en compte l'augmentation de la force ionique due à l'absorption du dioxyde de carbone. Afin de pallier à ce problème, nous avons pris un système (NaOH/H₂O/CO₂) et dont le système est connu. Les solutions de soutes sont déjà utilisées afin de capter de dioxyde de carbone. Ce dernier possède des données de paramètres physico-chimiques dépendants de la force ionique dans la littérature (cf annexe 11). Ces données nous permettront plus facilement de modéliser le phénomène d'absorption chimique.

1. Traitement graphique

Afin de comprendre l'importance de différents paramètres (température et concentration en NaOH). Plusieurs expériences ont été réalisées suivant le tableau 3-4.

Température (°C)	Concentration en NaOH (mol/L)
10	1/1,5/2
25	0,1/0,5/1/1,5/2
40	1/1,5/2

Tableau 3-4. Expériences réalisées dans le système CO₂/NaOH/H₂O

Après chaque expérience, les données brutes sont traitées afin d'obtenir la pente à l'origine de chaque profil d'absorption permettant ainsi de tracer la vitesse d'absorption initiale en fonction de la quantité de CO₂ absorbée. La figure 3-14 présente les résultats des expériences concernant le système NaOH/H₂O/CO₂.

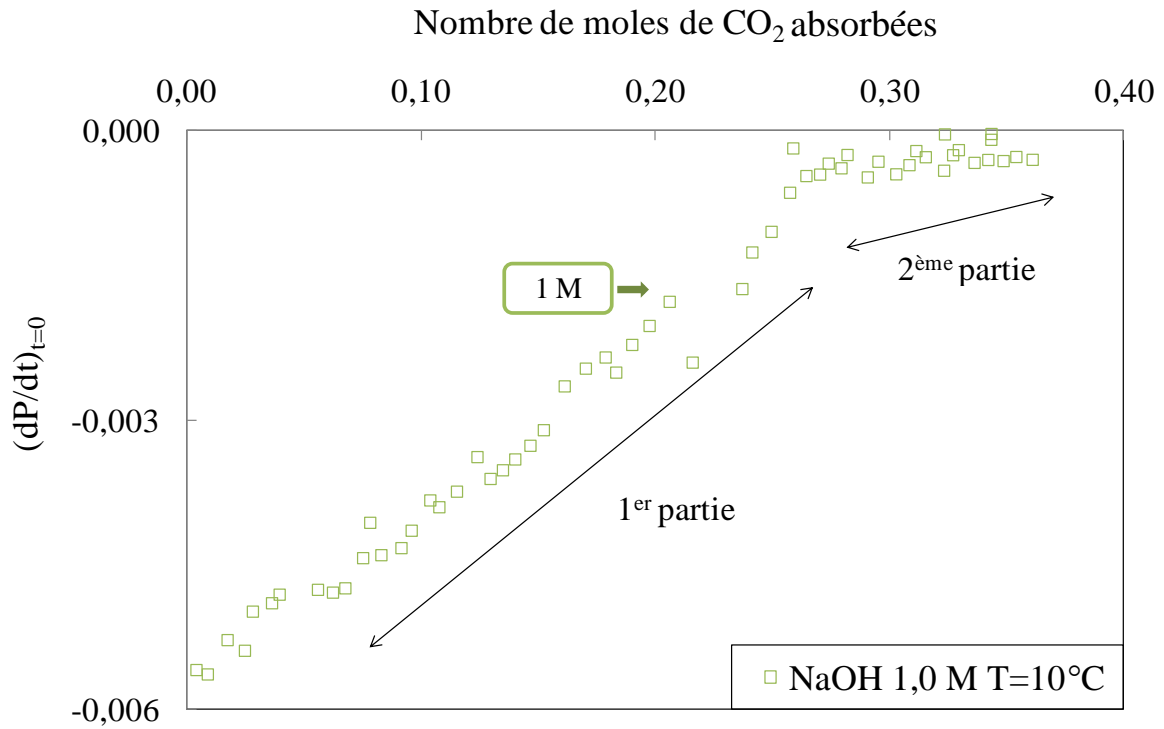


Figure 3-14. Absorption du CO_2 dans de la soude (traitement pente à l'origine)

Chaque courbe peut-être décomposée en deux parties (pour une concentration en base et une température données). Chaque partie est assimilée à une fonction linéaire ayant un coefficient directeur. Dans la première partie, le coefficient directeur est plus grand que celui de la deuxième partie. Le changement de pente correspondant représente un changement dans le mécanisme réactionnel.

La première partie peut être représentée par les réactions 3-2.



Alors que la deuxième partie peut être représentée par la réaction 3-3.



La réaction 3-3 est plus lente que la réaction 3-2 (Cents et al. 2005). Cela expliquerait les résultats obtenus dans la figure 3-14. Si nous considérons que l'absorption d'une molécule de dioxyde de carbone consomme deux molécules d'hydroxyde. Après un calcul, ce changement intervient alors lorsque tous les ions hydroxydes ont été consommés c'est-à-dire un taux de charge de 0,5.

La figure 3-15 représente les résultats de l'absorption du CO₂ dans de la soude à différentes concentrations à 10°C.

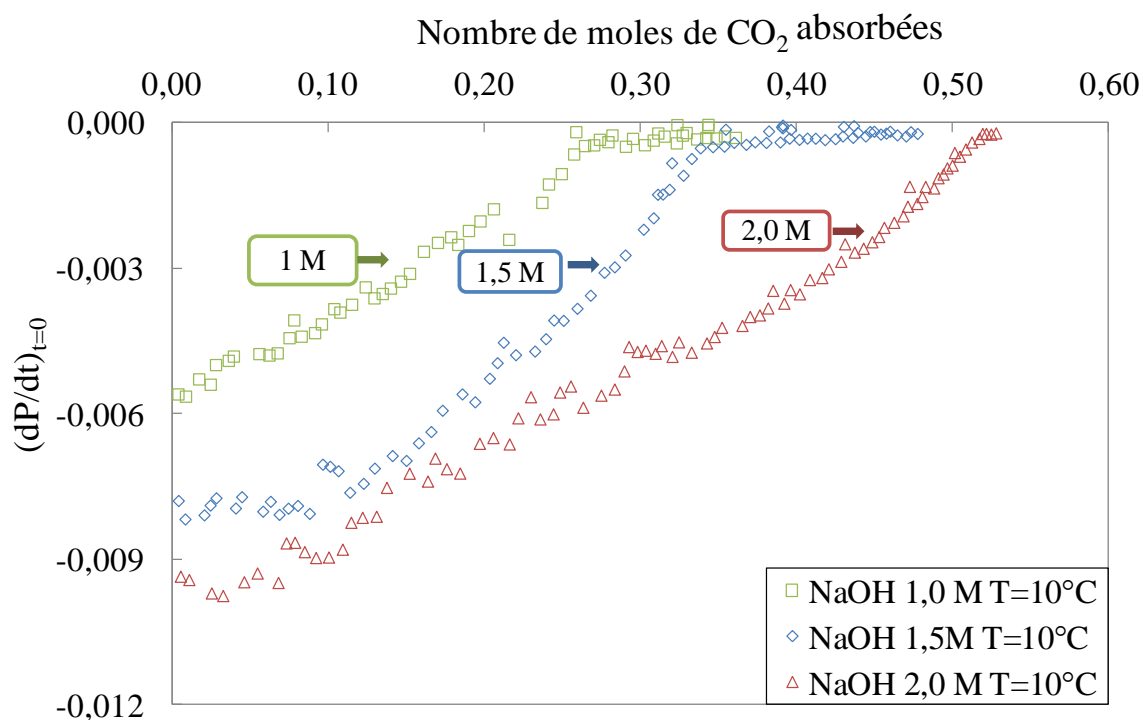
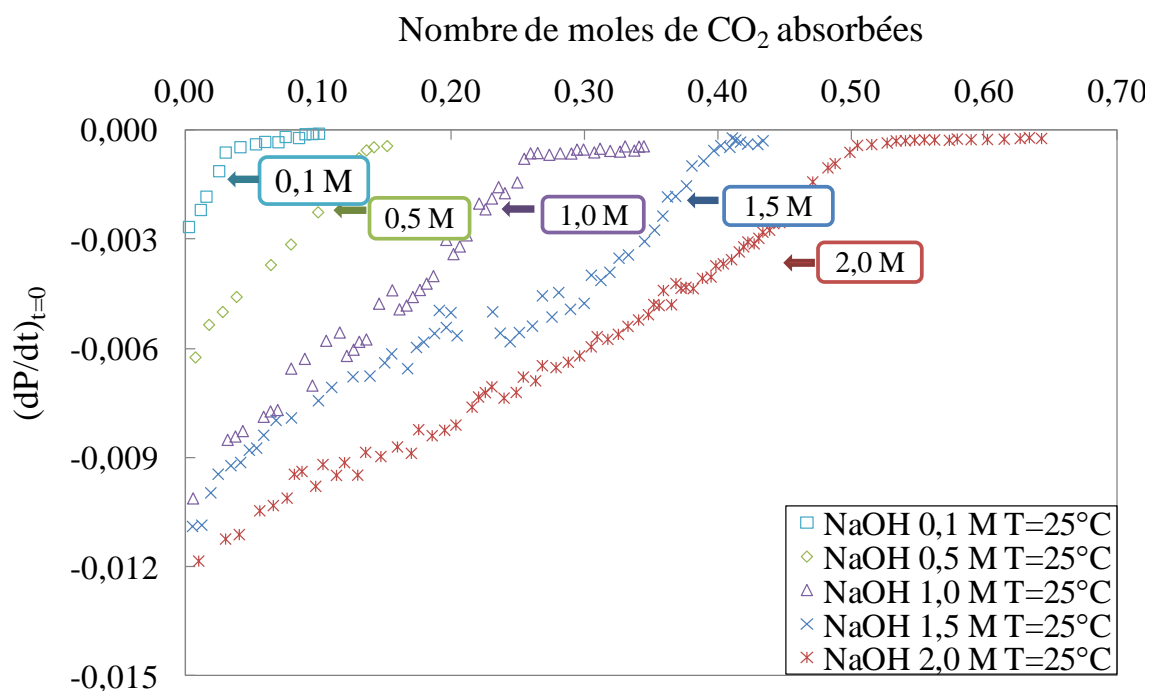


Figure 3-15. La pente à l'origine en fonction du nombre de moles de CO₂ absorbées à 10°C

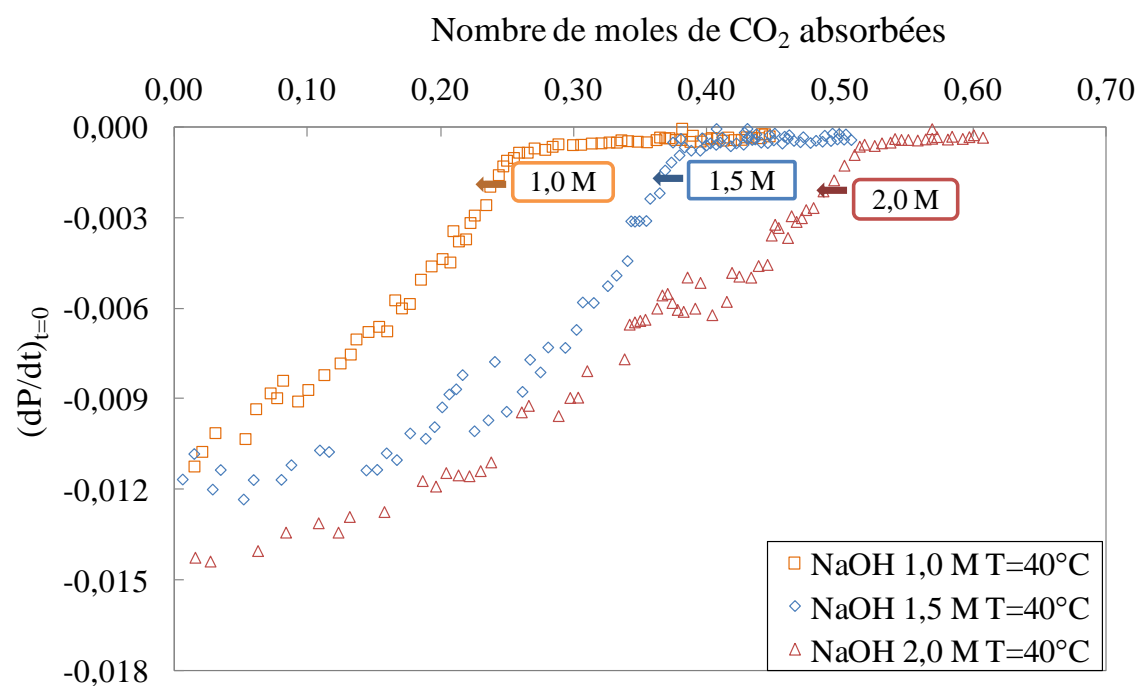
Les valeurs des pentes à l'origine sont faibles pour une concentration plus forte. Cela signifie une vitesse d'absorption initiale plus grande lorsque la concentration de la base est plus grande.

Pour une même température, la rupture de la pente intervient pour un nombre de moles de CO₂ absorbées plus petit lorsque la concentration en base est plus petite. La rupture de pente représente 'la saturation' de la solution. Le nombre de moles de CO₂ absorbées lors de la rupture de pente correspond à l'épuisement de la quantité de base. Ainsi, cela engendre un changement de mécanisme réactionnel.

La figure 3-16 montre les résultats d'expériences pour 25°C et 40°C.



(a)



(b)

Figure 3-16. La pente à l'origine en fonction du nombre de moles de CO_2 absorbées (a) 25°C (b) 40°C

Les mêmes remarques peuvent être faites pour ces deux graphiques. Lorsque la concentration de la base augmente, la vitesse d'absorption et la rupture de la pente augmentent avec cette dernière.

Sur la figure 3-17, nous pouvons observer l'influence de la température sur l'absorption du CO_2 .

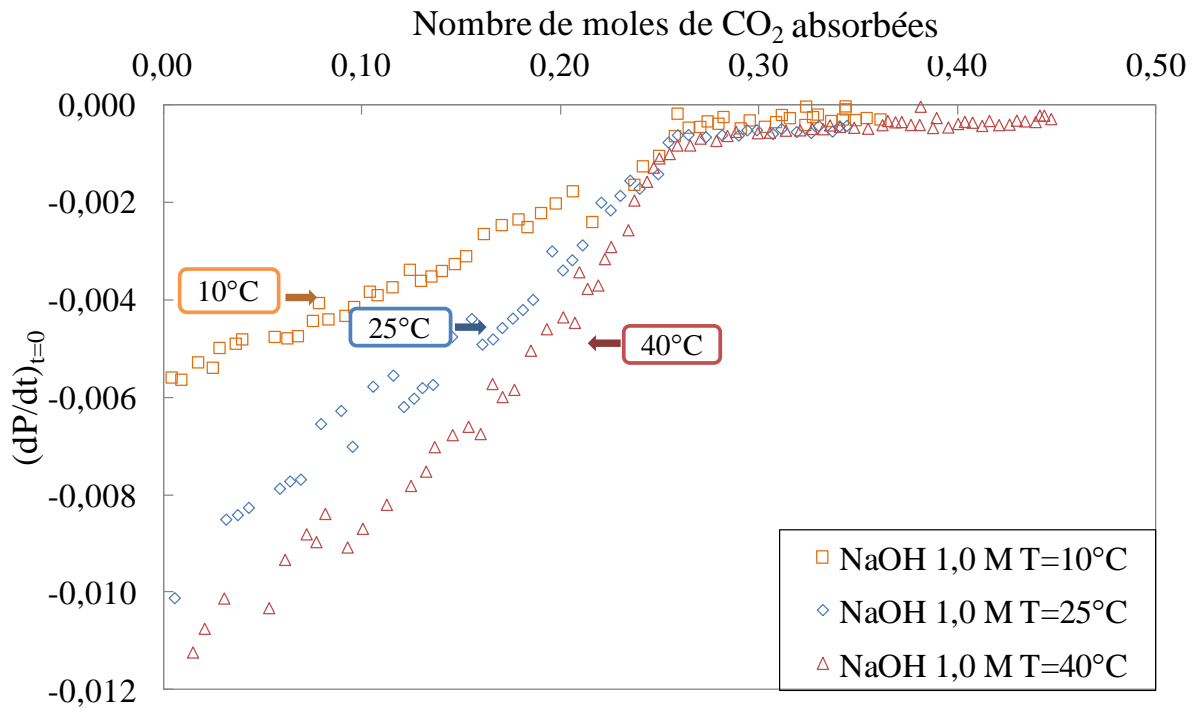


Figure 3-17. Comparaison de l'absorption du CO_2 dans une solution de NaOH à 1M et à différentes températures.

Sachant que la concentration en base n'a pas changé, la rupture de la pente n'a pas changé. Cependant, la vitesse d'absorption dépend de la température. Cette figure montre l'augmentation de la vitesse d'absorption en fonction de la température.

2. Modélisation du transfert de matière

Dans le cas de l'absorption chimique dans un réacteur agité (type cellule de Lewis), plusieurs phénomènes doivent être pris en compte. Le premier est le transfert de matière que représente le transfert du dioxyde de carbone de la phase gaz vers la phase liquide. Le second est le mécanisme réactionnel et enfin le troisième est la conservation de matière.

Le débit d'absorption du dioxyde de carbone entre la phase gaz et liquide dépend de la différence entre la concentration au sein du liquide (b) et à l'interface (i). Dans le protocole

expérimental, nous injectons du dioxyde de carbone pur. Cela nous permet de négliger le coefficient du transfert de matière côté gaz (k_G).

$$\varphi = Ek_L a ([\text{CO}_2]_i^i - [\text{CO}_2]_i^b) \quad \text{Équation 3-21}$$

La concentration du CO_2 à l'interface peut être déterminée en utilisant la loi de Henry. La constante cinétique peut être ainsi estimée en suivant la pression du réacteur.

$$\varphi = Ek_L A \left(\frac{p_i}{H_e} - [\text{CO}_2]_i^b \right) \quad \text{Équation 3-22}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, la pression partielle du dioxyde de carbone peut être exprimée en fonction de la concentration.

$$[\text{CO}_2]_i^i = \frac{p_i}{H_e} = \frac{[\text{CO}_2]_g RT}{H_e} \quad \text{Équation 3-23}$$

Dans cette équation, la constante de Henry peut être déterminée en utilisant la méthode de Van Krevelen et Hofstijzer. Cette méthode permet d'introduire la force ionique (I) et la constante de Setchenov (h).

$$\log \frac{H_e}{H_{e,w}} = hI \quad \text{Équation 3-24}$$

La force ionique est calculée par la contribution de la concentration (C) et la charge de l'ion de chaque espèce (z).

$$I = \frac{1}{2} \sum ([i] \times z^2) \quad \text{Équation 3-25}$$

La valeur de la constante de Setchenow (h en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est déterminée en considérant la contribution de paramètres spécifiques au cation (h_+), à l'anion (h_-) et au gaz (h_g).

$$h = h_+ + h_- + h_g \quad \text{Équation 3-26}$$

La contribution du paramètre spécifique gaz est suggérée par Weisenberger et Schumpe (1996). Ce paramètre dépend de paramètres spécifiques au gaz ($h_{g,0}$ et h_t) décrit dans l'équation 3-27 et la température (T).

$$h_g = h_{g,0} + h_t \times (T - 298,15) \quad \text{Équation 3-27}$$

Toutes les valeurs de la littérature sont résumées dans le tableau 3-5.

h_+ $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$		h_- $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$		$h_{g,0}$ $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$		$h_t \times 10^3$ $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Na^+	0,091	HO^-	0,066	CO_2	-0,0172	-0,0338
K^+	0,074	CO_3^{2-}	0,021	N_2	-0,0010	-0,605
Li^+	0,079	Cl^-	0,021	O_2	0	-0,334
		Br^-	0,012	N_2O	-0,0085	-0,479
		NO_3^-	-0,001	SO_2	-0,0817	+0,275
		SO_4^{2-}	0,022	NO	0,0060	n.d.

Tableau 3-5. Contribution des cations, anions et gaz en $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$ (Pohorecki et Moniuk 1988; Weisenberger et Schumpe 1996) n.d.: non disponible

Avec une bonne agitation, l'absorption au sein du réacteur est contrôlée par la cinétique de réaction et le transfert de matière. Sachant que la quantité de CO_2 injectée est très petite devant la quantité de MEA, la composition de la solution est considérée comme inchangée durant l'absorption. Cependant, la variation de la composition de la solution est prise en compte d'une injection à l'autre. Grâce à ces micro-injections, lors de l'absorption du dioxyde de carbone, nous pouvons considérer le système dans un régime du pseudo 1^{er} ordre. Dans ce cas, le nombre de Hatta peut être utilisé si ce dernier est compris entre 3 et inférieur à $E_i/2$ (E_i : facteur d'accélération instantanée) (Joosten et Danckwerts 1973).

$$Ha = \frac{\sqrt{k[\text{BASE}]D_{\text{CO}_2}}}{k_L} \quad \text{Équation 3-28}$$

Dans ce cas (absorption chimique régime du pseudo 1^{er} ordre), le flux global peut être défini par l'équation ci-dessous.

$$\varphi = a\sqrt{k_1[\text{HO}^-]D_{\text{CO}_2}} \left(\frac{[\text{CO}_2]_{gRT}}{He} - [\text{CO}_2]_l^b \right) \quad \text{Équation 3-29}$$

a. Modélisation du système chimique

La réaction entre le dioxyde de carbone (CO_2) et l'hydroxyde (HO^-) peut être décrite en deux étapes. La première étape est la formation de l'hydrogénocarbonate et la seconde étape est la réaction entre l'hydrogénocarbonate et une autre molécule d'hydroxyde afin de former le carbonate.



A partir de ces équations, les équations de vitesse de réaction peuvent être exprimées par les équations 3-30 et 3-31 dans le cadre de réaction d'ordre 1 par rapport aux différents réactifs.

$$R_1 = k_1 [\text{CO}_2]_1 [\text{HO}^-] - k_2 [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Équation 3-30}$$

$$R_2 = k_3 [\text{HCO}_3^-] [\text{HO}^-] - k_4 [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Équation 3-31}$$

Nous pouvons simplifier les équations 3-30 et 3-31 grâce aux conditions expérimentales :

- Sachant que les températures expérimentales ne dépassent pas 50°C et que les hydroxydes sont en excès dans la solution relativement à la concentration en dioxyde de carbone, nous pouvons négliger les réactions dans le sens indirect ($k_2 = k_4 = 0$).
- L'étape déterminant la vitesse est la réaction 3-4 puisque la réaction 3-5 est une réaction acido-basique qui a une vitesse de réaction plus grande que la réaction 3-4. ($k_1 \ll k_3$)

Après avoir tenu compte du bilan de matière, les équations suivantes sont proposées afin de décrire l'absorption chimique du CO_2 dans l'hydroxyde de sodium.

$$\frac{d[CO_2]_g}{dt} = - \frac{a \sqrt{k_1[HO^-]D_{CO_2}}}{V_g} \left(\frac{[CO_2]_g RT}{He} - [CO_2]_l^b \right) \quad \text{Équation 3-32}$$

$$\frac{d[CO_2]_l}{dt} = + \frac{a \sqrt{k_1[HO^-]D_{CO_2}}}{V_l} \left(\frac{[CO_2]_g RT}{He} - [CO_2]_l^b \right) - R_1 \quad \text{Équation 3-33}$$

$$\frac{d[HO^-]}{dt} = -R_1 - R_2 \quad \text{Équation 3-34}$$

$$\frac{d[HCO_3^-]}{dt} = R_1 - R_2 \quad \text{Équation 3-35}$$

$$\frac{d[CO_3^{2-}]}{dt} = R_2 \quad \text{Équation 3-36}$$

Ce système d'équations différentielles comporte trois paramètres inconnus ($k_1/D_{CO_2}/He$). Suite à une étude bibliographique, des données concernant ces trois paramètres sont répertoriées dans le tableau 3-6. L'objectif est de retrouver à l'aide du modèle les données de la littérature.

Système	Inconnues	Présentes dans la littérature	Références	Objectifs
CO ₂ /NaOH/ H ₂ O	k constante cinétique	k en fonction de la force ionique / fonction linéaire	Danckwerts 1958 Nijsing et al., 1959 Hikita et al., 1976 Kucka et al., 2002 Knuutila et al., 2010	Valider le dispositif avec les valeurs de la littérature
	Coefficient de diffusion	Corrélation pour des viscosités de la solution proche de celle de l'eau	Funazukuri and Nishio, 1995 Takemura and Matsumoto, 2000	Détermination du coefficient de diffusivité pour des solutions concentrées
	Constante de Henry	Utilisation de la méthode de Van Krevelen et Hoftijzer	Weisenberger and Schumpe, 1996	Utilisation des données de la littérature

Tableau 3-6. Données inconnues, présentes dans la littérature et objectif de l'étude pour le système NaOH/H₂O/CO₂

Figure 3-18, nous avons résolu le système d'équations différentielles en remplaçant les trois inconnues (constante cinétique, constante de Henry et coefficient de diffusion du dioxyde de carbone) par les données de la littérature.

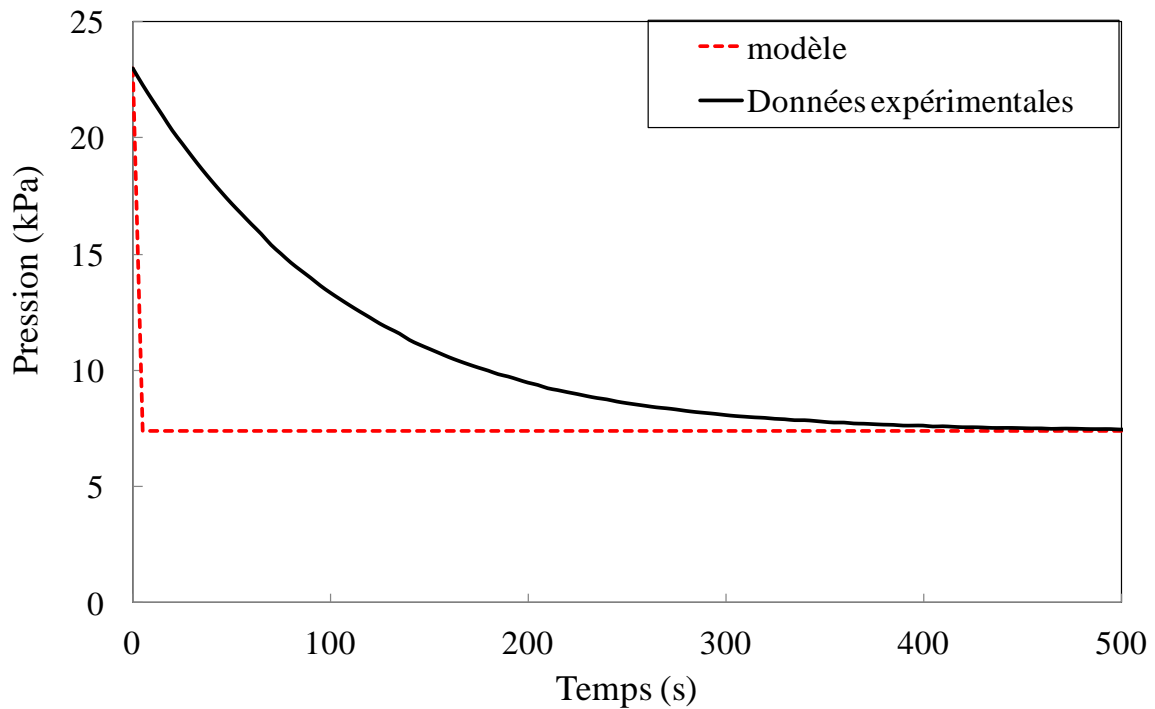


Figure 3-18. Comparaison entre le modèle avec les données de la littérature et l'expérimental pour l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de NaOH à 10°C et 1mol.L^{-1}

Les résultats montrent une divergence entre le modèle et les données expérimentales. Cela est notamment dû à l'utilisation du coefficient de diffusion en dehors de son domaine de validité. Les différentes corrélations pour le coefficient de diffusion utilisées dans la littérature pour ce système sont valables pour des viscosités proches de celle de l'eau, ce qui n'est pas notre cas. Afin d'améliorer le modèle, nous allons procéder à une identification paramétrique des valeurs du modèle (constante cinétique, coefficient de diffusion). La détermination de la constante d'Henry sera réalisée en utilisant la méthode de Van krevelen et Hoftijzer décrite précédemment (chapitre 3.VI.2.a. Modélisation du système chimique).

b. Programme de calcul

Pour réaliser cette identification, un programme de calcul a été réalisé. Ce dernier est composé d'un sous-programme. L'objectif du programme est d'estimer les paramètres

inconnus en utilisant le modèle décrit précédemment. Un schéma descriptif du programme se trouve en figure 3-19.

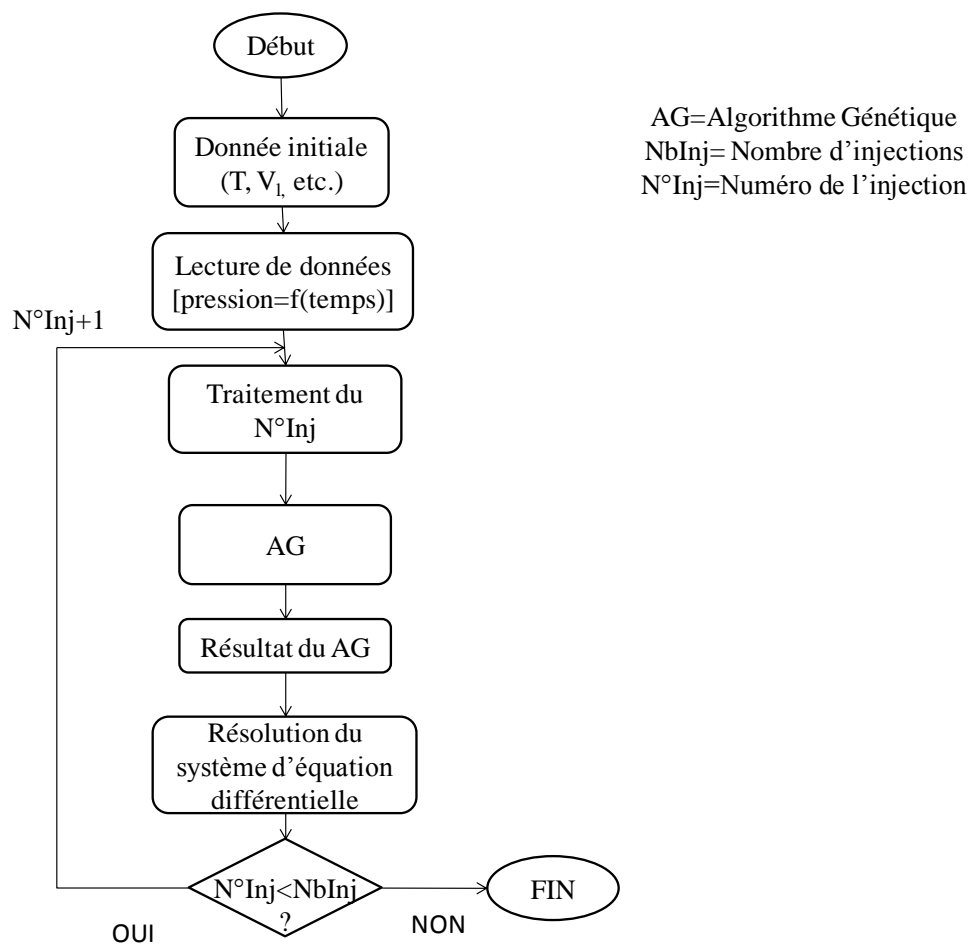


Figure 3-19. Schéma descriptif du programme utilisé

Le programme débute par une lecture des données initiales et les données des expériences. Lors du traitement d'une injection, ce programme fait appel à un sous-programme qui est un algorithme génétique (AG). L'AG est une méthode heuristique qui dans un espace de réponse convexe nous donne la meilleure solution pour une fonction objectif. Cette solution sera utilisée dans le modèle.

Le sous-programme est composé principalement d'un algorithme génétique permettant d'estimer les paramètres inconnus. Un schéma explicatif se trouve sur la figure 3-20.

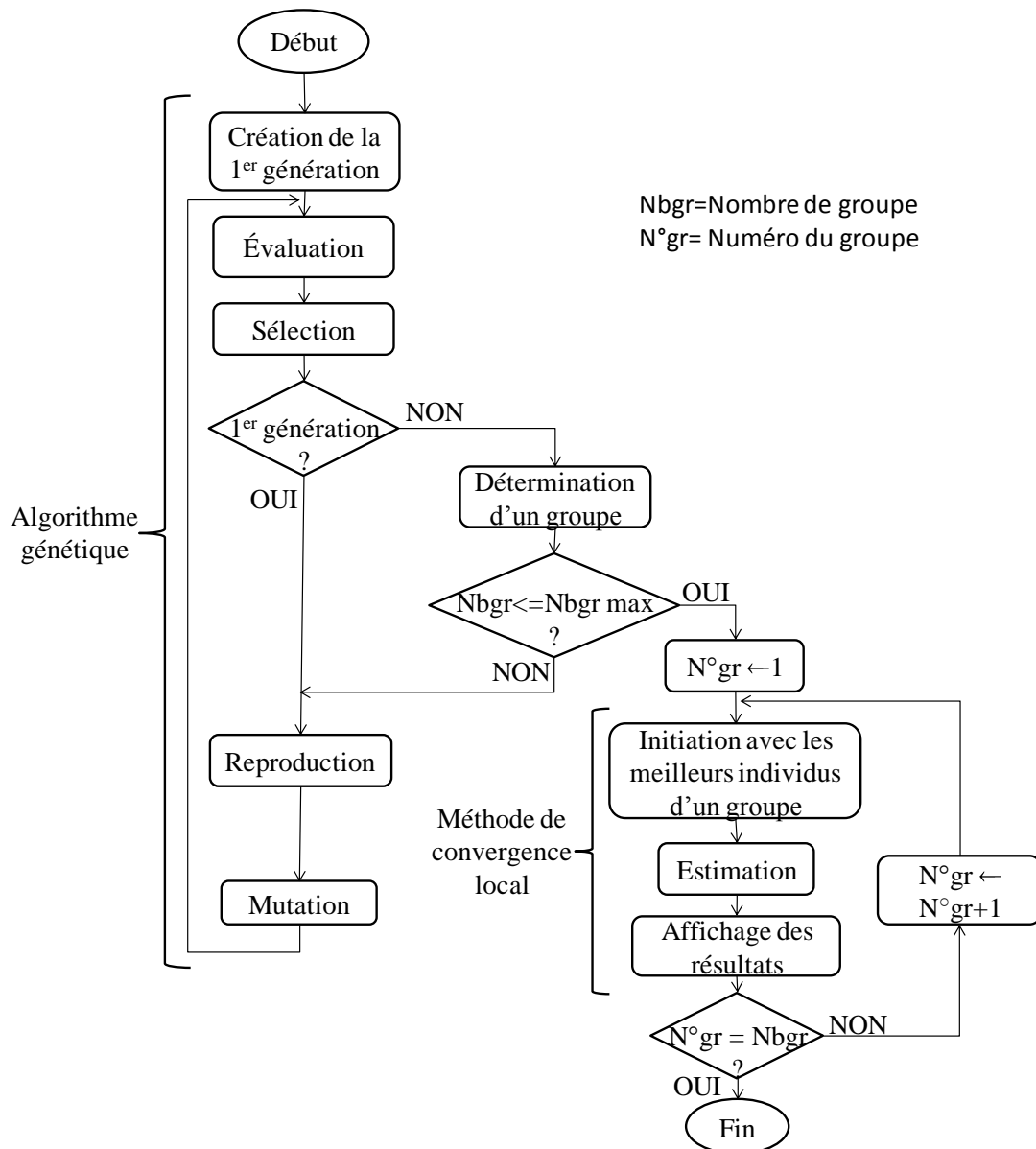


Figure 3-20. Organigramme de l'algorithme génétique (Balland et al. 2000)

L'AG permet de tester différentes valeurs sur une gamme de valeurs que nous avons proposées. Lorsque l'AG trouve des solutions à différents endroits (différentes solutions locales), il teste ses solutions et nous donne la solution locale ayant le critère de sélection le plus bas. Ce système est notamment efficace lors de l'identification de plusieurs valeurs paramétriques.

Ce programme de calcul, comprenant une méthode mathématique qui résout les équations différentielles et une méthode d'optimisation des paramètres, a pour but de déterminer les

meilleures valeurs pour les paramètres qui se rapprochent le plus possible des données expérimentales. Le critère de sélection est défini par l'équation 3-37.

$$\text{Critère} = \sum (P_{\text{mod}} - P_{\text{exp}})^2 \quad \text{Équation 3-37}$$

c. Estimation des paramètres inconnus

Par la suite, les résultats du calcul seront présentés. La figure 3-21 présente un exemple de modélisation.

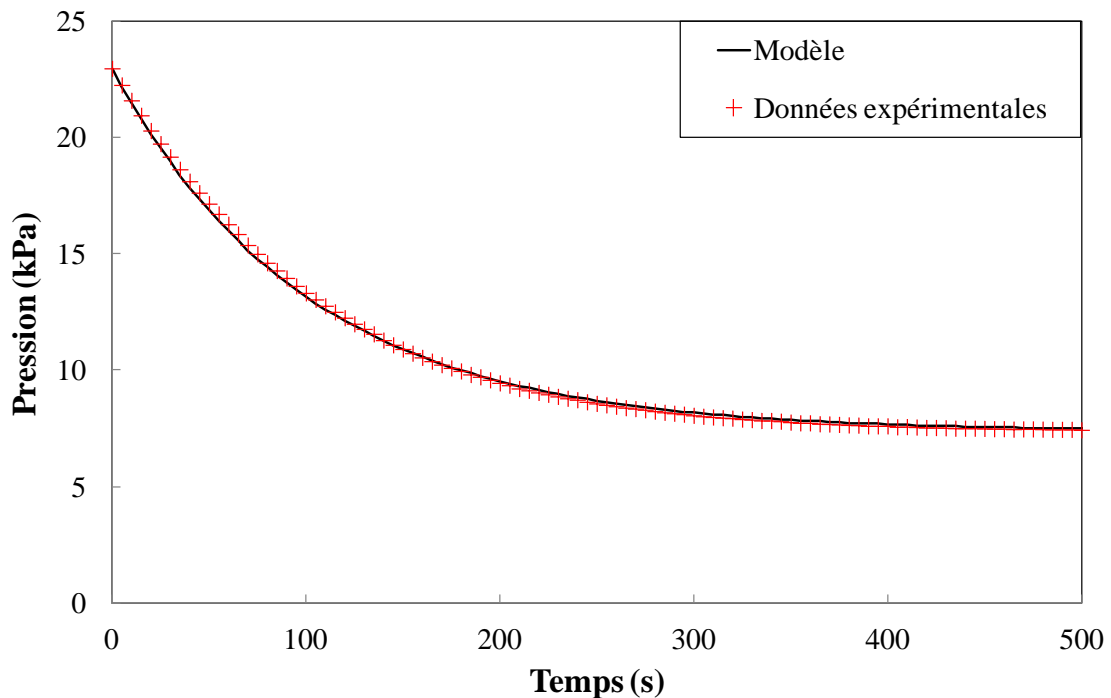


Figure 3-21. Comparaison entre le modèle et l'expérimental

Le modèle utilisé avec les paramètres déterminés par le programme de calcul est comparé aux données expérimentales. L'écart entre le modèle et l'expérience ne dépasse pas 5%. En résolvant les équations différentielles par le programme de calcul, nous pouvons obtenir la variation de concentration de différentes espèces en fonction du temps. La figure 3-22 montre un exemple de résultat issu du programme de calcul. Elle représente la variation de

concentration de différentes espèces dans la phase liquide et gaz lors de l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 10°C calculée par le modèle.

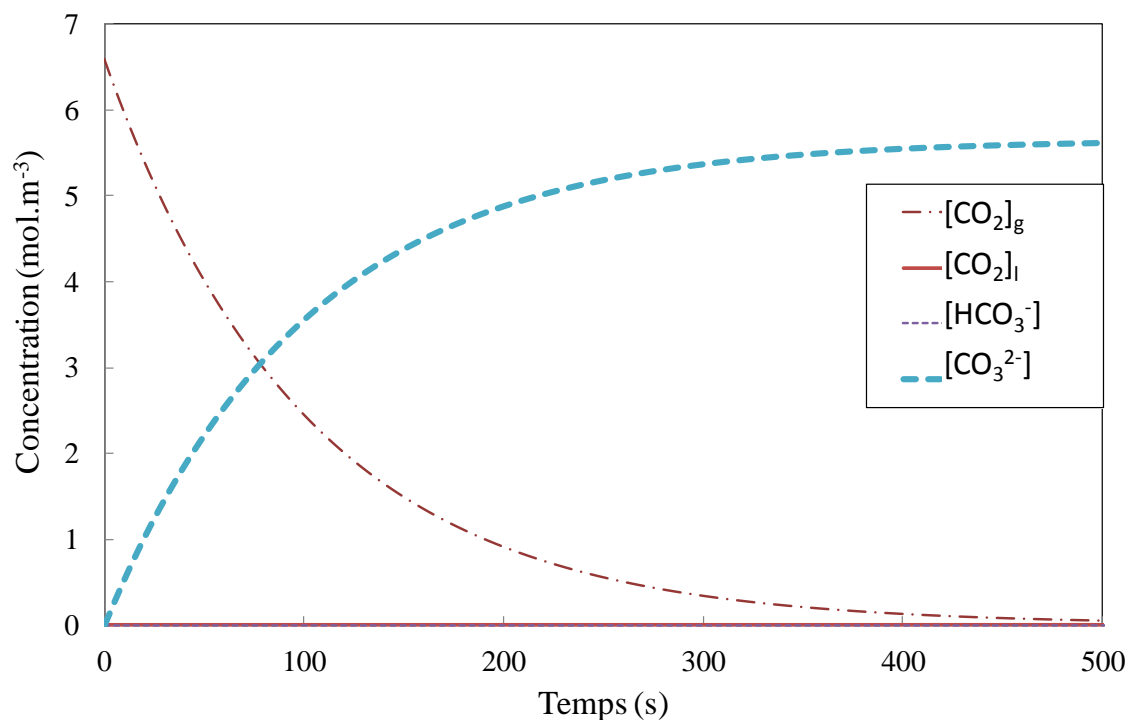


Figure 3-22. Variation de la concentration des différentes espèces présentes dans la cellule de Lewis

Lors de l'absorption du dioxyde de carbone ($[\text{CO}_2]_g$), la concentration en dioxyde de carbone dans la phase liquide ($[\text{CO}_2]_l$) est proche de zéro confirmant ainsi une réaction rapide entre le dioxyde de carbone et l'hydroxyde. La réaction chimique du dioxyde de carbone et la base ($[\text{HO}^-]$) dans le solvant forme un produit de réaction majoritaire qui est le carbonate ($[\text{CO}_3^{2-}]$).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus avec ce programme de calcul, dans le cas de l'estimation des paramètres inconnus.

i. Constante cinétique

Les résultats du programme concernant les constantes cinétiques sont reportés dans la figure 3-23. La constante cinétique augmente avec la force ionique mais aussi la température.

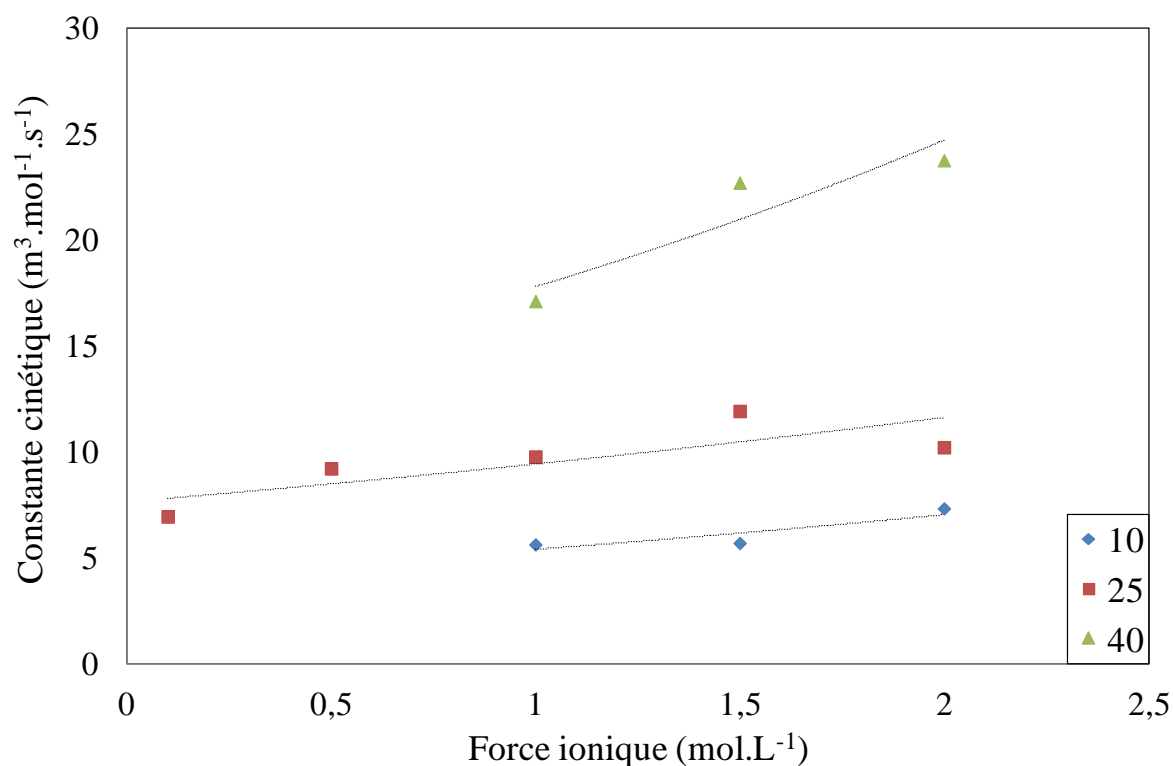


Figure 3-23. Variation de constantes cinétiques estimées en fonction de la température et de la force ionique

Les constantes cinétiques estimées sont comparées avec la littérature figure 3-24.

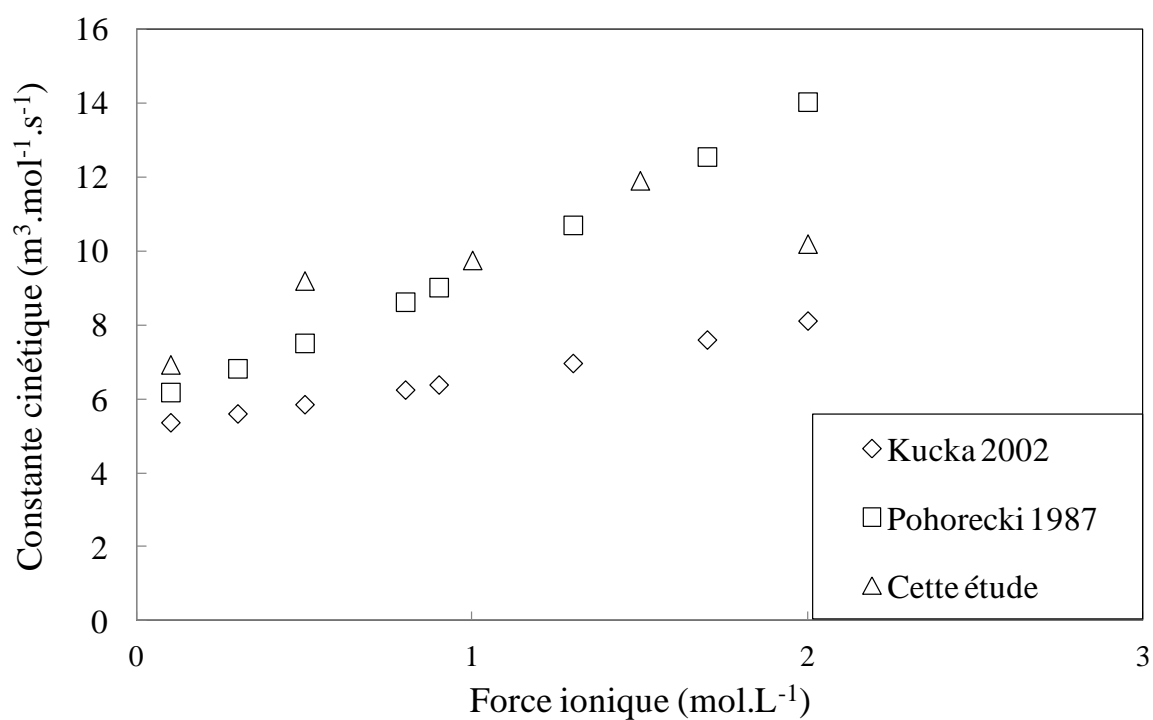


Figure 3-24. Comparaison des résultats avec ceux de la littérature à 25°C

La constante cinétique augmente avec la force ionique qui elle même varie en fonction de la concentration en NaOH .

Le tableau 3-7 résume les différentes données de la littérature. Les résultats estimés sont légèrement différents de ceux des autres auteurs. Cependant, nous observons la même tendance en ce qui concerne la variation des valeurs. L'hypothèse de ces écarts est la prise en considération de la constante cinétique et de la diffusivité du gaz dans le modèle ce qui n'est pas le cas pour les autres auteurs.

Auteurs	Force ionique (mol.L^{-1})	Constante cinétique ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Nijsing et al., 1959	0,46-2	5,45-9
Hikita et al., 1976	0,125-2	7,18-17
Pohorecki and Moniuk, 1988	0,1-4	6,18-25
Kucka et al., 2002	0,3-1,25	5-20
Cette étude	0,1-2	5-23

Tableau 3-7. Constante cinétique entre le dioxyde de carbone et l'hydroxyde de sodium à 20°C dans la littérature

ii. Coefficient de diffusion

De même que la constante cinétique de réaction, le coefficient de diffusion du gaz (CO_2) a été estimé et les résultats sont présentés ci-dessous. Les résultats ont été reportés sur la figure 3-25 en fonction de la force ionique. Ce dernier augmente avec la température mais diminue avec la force ionique.

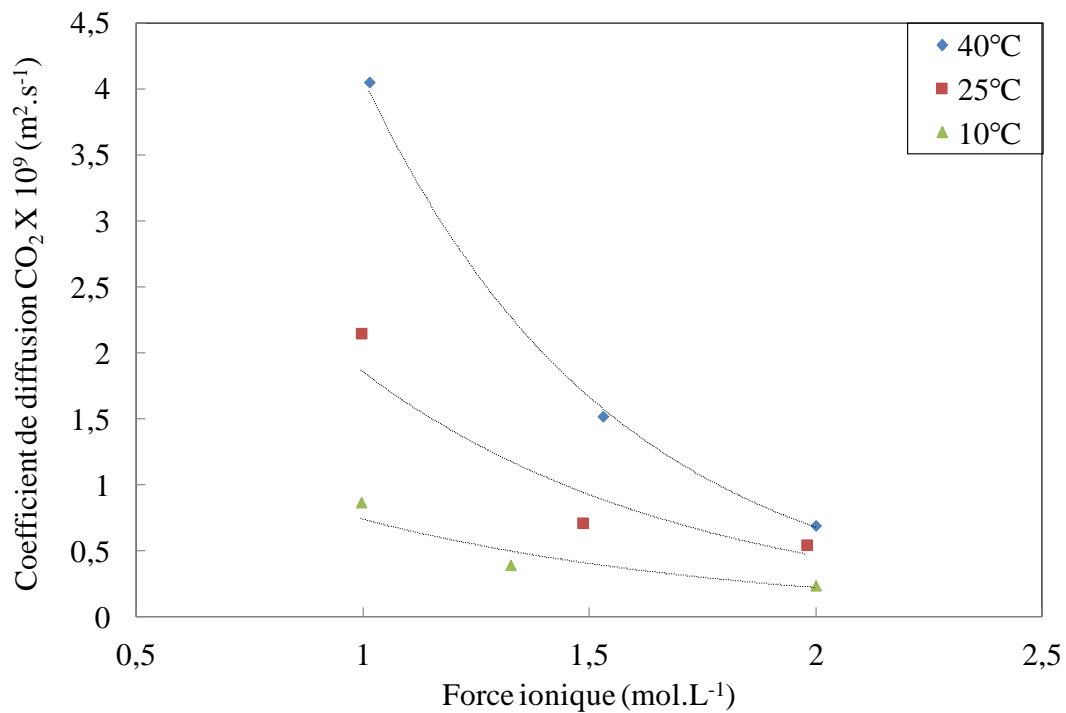


Figure 3-25. Coefficient de diffusion du CO₂ dans une solution de soude en fonction de la force ionique et de la température

Takemura et al. (2000) ont utilisé une corrélation de Funazukuri et Nishio (1995) pour déterminer le coefficient de diffusion du CO₂ dans une solution d'hydroxyde de sodium. Cependant, cette corrélation n'est valable que pour des solutions diluées. (cf. équation 3-38)

$$\frac{D}{T} = 1.013 \times 10^{-14} \mu^{-0.9222} \quad \text{Équation 3-38}$$

De la même manière, Liu et al. (2006) ont utilisé l'équation 3-39 afin de déterminer le coefficient de diffusion. Cette équation est valable pour des viscosités proches de celle de l'eau.

$$D_{CO_2/s} = D_{CO_2/w} \times (1 - \xi X_{HO^-}) \quad \text{Équation 3-39}$$

Les résultats concernant le coefficient de diffusion ont été comparés avec les résultats issus des corrélations de la littérature dans le tableau 3-8.

Température °C	Force ionique mol.L^{-1}	Coefficient de diffusion du $\text{CO}_2 \times 10^9$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$		
		Cette étude	Liu et al.(2006)	Funazukuri (1995)
10	0,996	0,087	1,118	1,159
10	1,326	0,039	1,063	1,087
10	2,000	0,024	0,952	0,952
25	0,109	1,334	1,961	2,003
25	0,522	0,272	1,855	1,799
25	0,996	0,215	1,733	1,597
25	1,485	0,071	1,608	1,437
25	1,980	0,055	1,481	1,307
40	1,014	0,405	2,488	2,230
40	1,530	0,152	2,297	2,007
40	2,000	0,069	2,124	1,826

Tableau 3-8. Comparaison du coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution hydroxyde de sodium avec les corrélations de la littérature

Les valeurs sont cohérentes pour des solutions d'hydroxyde de sodium diluées. (Exemple: $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$). Quand la concentration est élevée, l'écart avec la littérature est plus grand. Ces deux corrélations (cf. équation 3-38 et 3-39) ont été utilisées afin de déterminer le coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution d'hydroxyde de sodium dont les conditions (viscosité et faible concentration) sont proches de celle de l'eau. A forte concentration en hydroxyde de sodium, la viscosité dynamique s'écarte de celle de l'eau. Les corrélations ne peuvent plus être utilisées.

La figure 3-26 compare les différentes corrélations de la littérature et celle de notre étude pour déterminer le coefficient de diffusion d'un gaz dans un liquide.

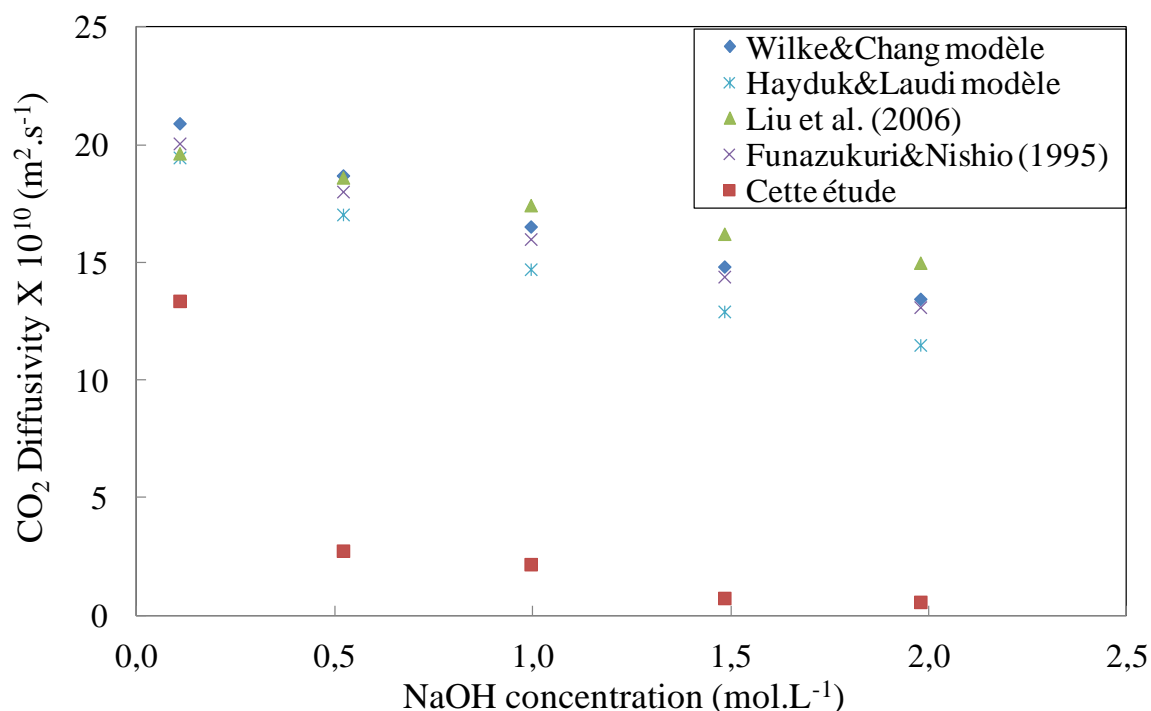


Figure 3-26. Comparaison des coefficients de diffusion à 25°C

En plus des deux corrélations précédentes, nous avons ajouté au graphique les valeurs issues des calculs relatifs aux corrélations de Wilke et Chang (1955) et de Hayduk et Laudie (1974). Ces deux corrélations sont utilisées pour des solutions non électrolytiques. Comme illustré figure 3-26, les résultats des corrélations de la littérature sont du même ordre de grandeur. Cependant, nous observons une grande divergence entre ces valeurs et nos résultats. Dans les procédés industriels, les concentrations des solvants utilisés sont élevées. Cela implique que les solvants ont une grande force ionique. Pour une solution de 2 mol.L⁻¹ d'hydroxyde de sodium (NaOH), le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone à 25°C est inférieur à $1.10^{10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Les différentes corrélations de la littérature, permettent de déterminer les coefficients de diffusion, ne sont pas adaptés pour les solutions ioniques concentrées.

En réalisant des injections multiples, le dispositif permet de saturer la solution en dioxyde de carbone. Cela permet de réaliser un balayage du taux de charge. Et ainsi permettant de voir l'évolution des différents paramètres en fonction de la quantité de CO₂ absorbée.

iii. Balayage en taux de charge

La figure 3-27 représente le résultat du programme de calcul concernant la variation du coefficient de diffusion du CO_2 en fonction du taux de charge pour une solution de 2 mol.L^{-1} de NaOH à 10°C .

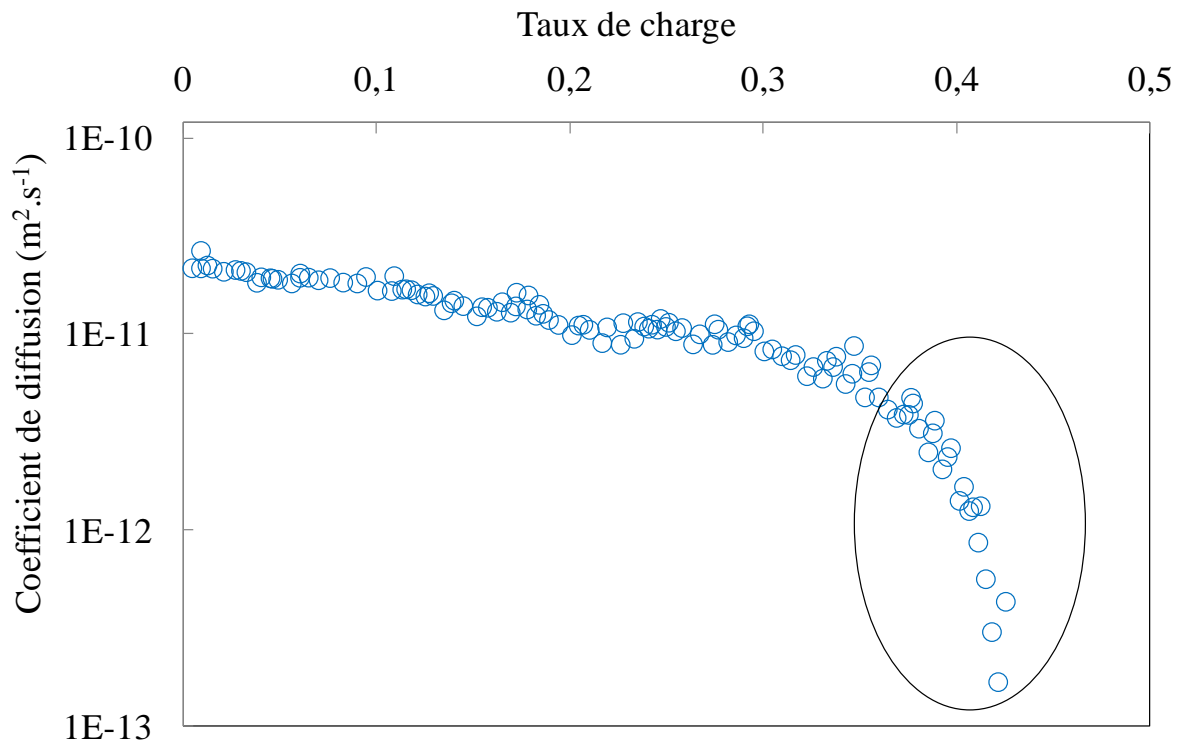


Figure 3-27. Résultat du programme de calcul de la variation du coefficient de diffusion du CO_2 en fonction du taux de charge pour une solution de 2M de NaOH à 10°C

Lors du balayage en taux de charge, le coefficient varie linéairement jusqu'à un taux de charge de 0,35. À partir de cette valeur, il y a une rupture de pente. Cela met en évidence que le modèle n'est plus adapté et que l'une des hypothèses est à remettre en question à partir de ce taux de charge. Vraisemblablement, il s'agit de l'assimilation de la cinétique à celle d'une réaction de pseudo 1^{er} ordre. En effet cette hypothèse suppose que la concentration de la base est très élevée devant celle de l'acide est qu'elle n'est quasiment pas modifiée pendant le déroulement de la réaction. Cependant quand le taux de charge devient important, l'absorption du dioxyde de carbone commence à provoquer une variation sensible de la

concentration en base. L'hypothèse que la base est en grand excès par rapport à l'acide est alors de moins en moins justifiée. L'ensemble des résultats concernant l'estimation du coefficient de diffusion figure en annexe 12.

Tous les résultats pour différentes concentrations et températures en fonction de la force ionique sont reportés dans la figure 3-28. Les résultats avec des taux de charge supérieurs à 0,35 ont écartés en raison des observations évoquées précédemment.

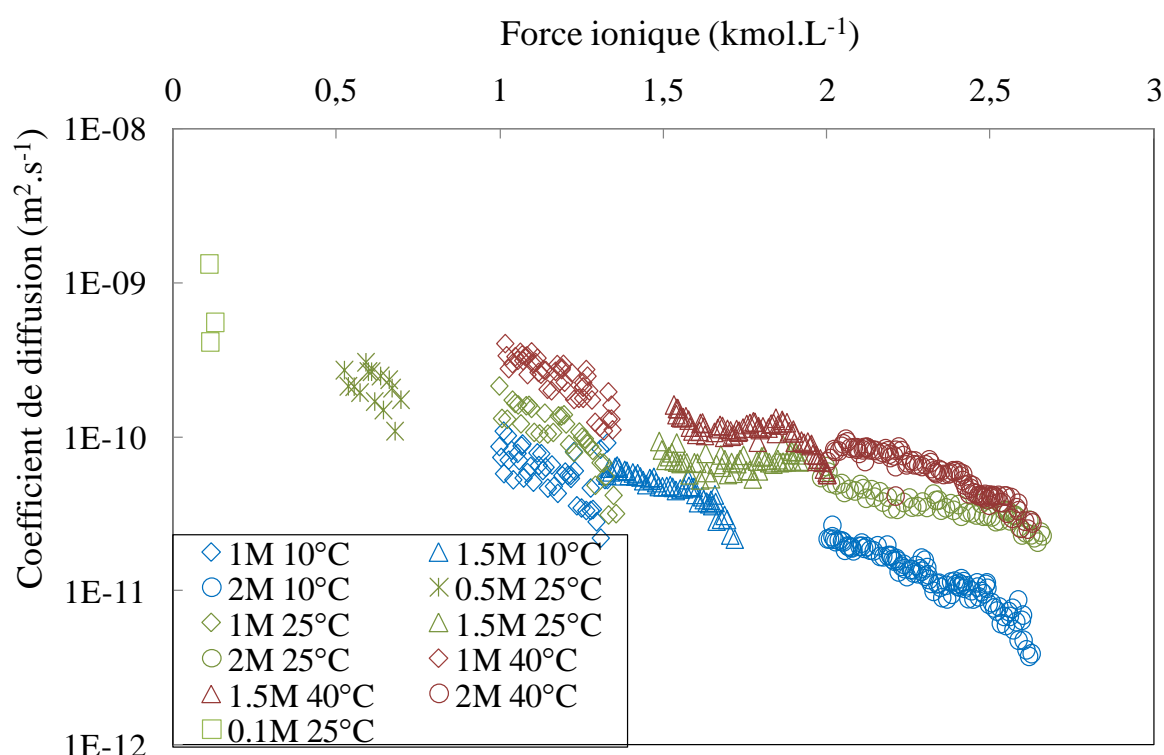


Figure 3-28. Résultat du programme de calcul du coefficient de diffusion du CO₂ dans une solution de soude à différentes températures et concentrations

Ce graphique montre bien une variation linéaire du coefficient de diffusion en fonction de la force ionique qui dépend de la température. Cette étude a permis de valider le dispositif expérimental en validant les résultats des constantes cinétiques avec la littérature. Il a également permis de montrer que l'utilisation de corrélations présentes dans la littérature, afin de calculer le coefficient de diffusion, n'est pas adaptée pour une solution ionique fortement concentrée. Ces expériences ont été menées afin de compléter les données manquantes de la

littérature telles que les constantes cinétiques et les coefficients de diffusion à forte concentration.

VII. Étude du système CO₂/MEA/H₂O avec et sans impuretés

1. Étude de l'effet de la concentration et de la température

Après avoir étudié le système avec la soude, nous avons étudié le cas du solvant utilisé dans le procédé de captage du CO₂ en postcombustion. Ce solvant est la MEA à 30% massique, correspondant à une concentration de 4,91 mol.L⁻¹. Cette solution sera étudiée à différentes températures afin d'observer l'effet de la température sur le système (cf. Tableau 3-9).

Températures (°C)	Concentrations en MEA (mol.L ⁻¹)
10/20/25/30/45	4,91 (=30% massique)
25	1,91 (=11,7% massique) 2,86 (=17,5% massique) 4,91 (=30% massique) 6,55 (=40% massique) 9,83 (=60% massique)

Tableau 3-9. Expériences réalisées pour le système CO₂/MEA/H₂O

Des expériences ont également été réalisées à d'autres concentrations afin d'observer l'influence de la concentration sur le système. Dans un premier temps, les expériences sont réalisées à température ambiante et comparées à la concentration de référence 4,9 mol.L⁻¹.

Pour illustrer la présence d'impuretés qui réduit la quantité de MEA disponible. Les concentrations (1,91 et 2,86 mol.L⁻¹) correspondent à un solvant d'une concentration de 4,91 mol.L⁻¹ ayant une partie son potentiel de captage bloqué par les impuretés. Cela permet de comparer, à concentration égale de MEA, l'influence de la présence des impuretés dans la solution. Les concentrations 1,91 et 2,86 mol.L⁻¹ correspondent respectivement à une occupation de 3 et 2 mol.L⁻¹ de la MEA dans la solution.

En ce qui concerne les concentrations de 6,55 et 9,83 mol.L⁻¹, elles permettent d'observer l'influence de l'augmentation de la concentration en MEA sur la vitesse d'absorption du CO₂.

Les figures 3-29 montrent les expériences effectuées dans la cellule de Lewis à différentes températures pour la concentration en MEA de référence.

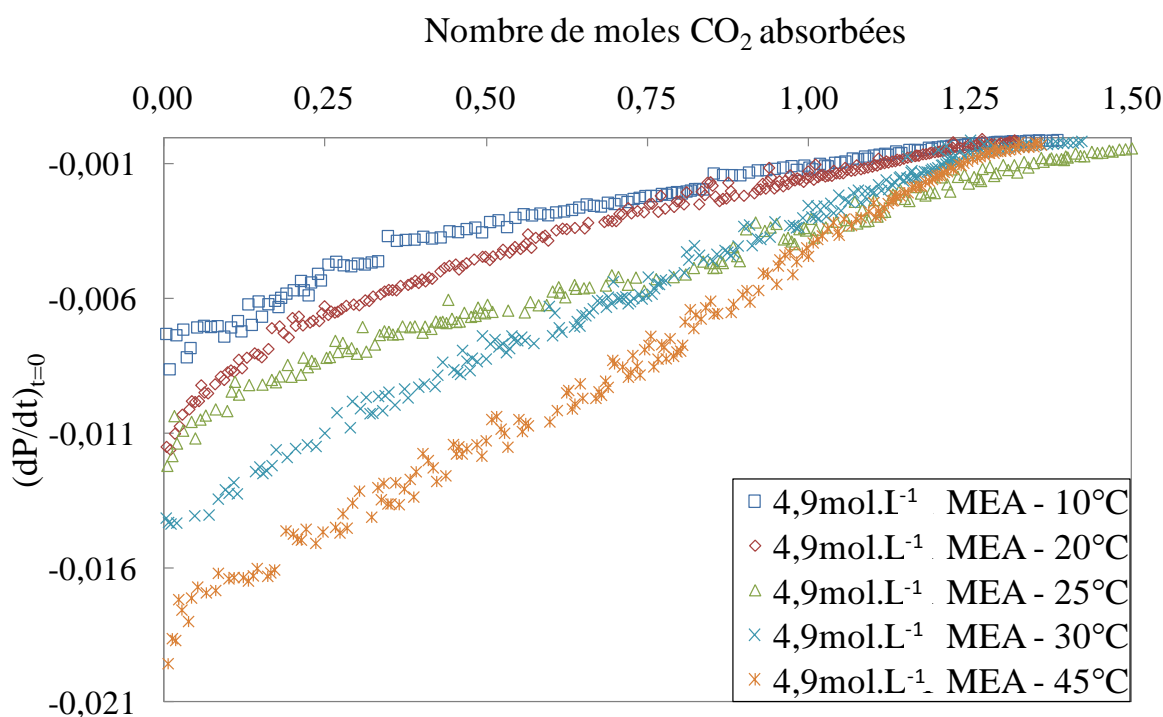


Figure 3-29. Comparaison de l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA 30% à différentes températures

À concentration identique, la vitesse d'absorption initiale augmente avec la température. Cela est principalement dû à l'augmentation de la constante de réaction avec la température. Nous pouvons aussi observer que la quantité de CO₂ absorbable par la solution (rupture de pente) est la même. Cela s'explique par la quantité de base dans la solution. Dans tous les cas, cette quantité est la même donc la quantité de CO₂ absorbable reste la même.

La figure 3-30 représente les résultats des expériences à 25°C et à différentes concentrations.

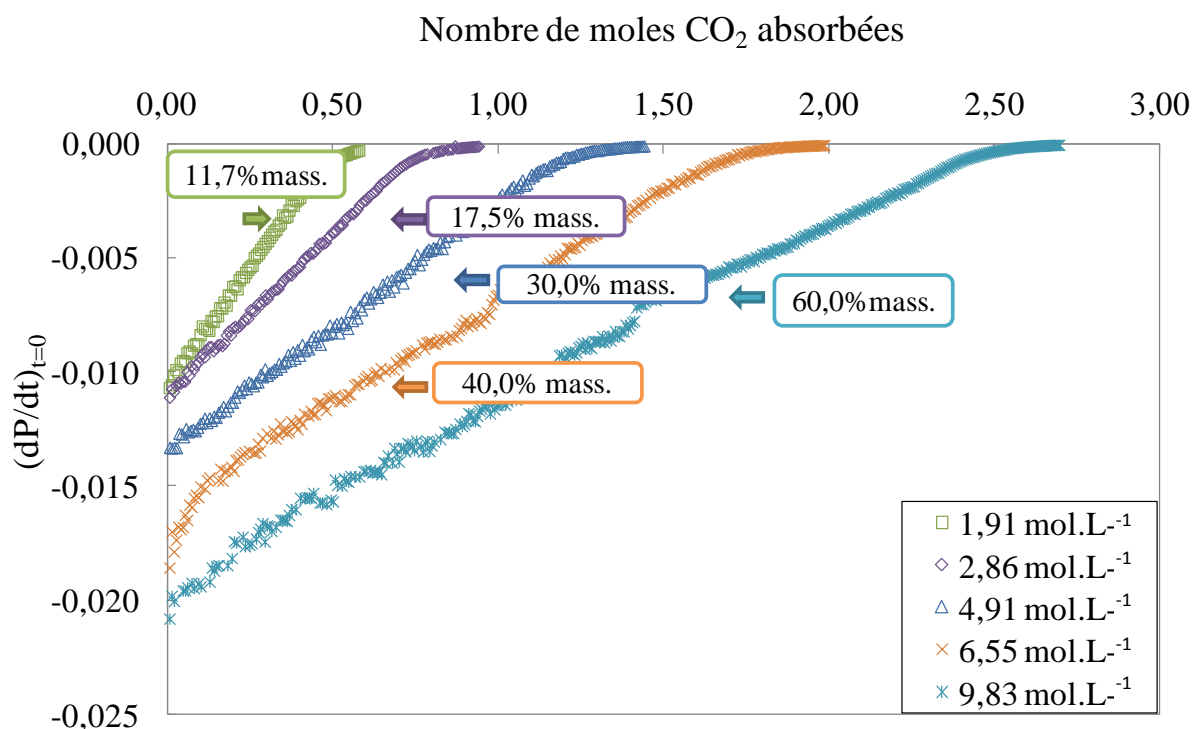


Figure 3-30. Comparaison de l'absorption du CO₂ à 25°C et à différentes concentrations de MEA

Si nous augmentons la concentration en gardant la même température, la pente à l'origine diminue et la position de la rupture de pente se décale. Cela signifie qu'en augmentant la concentration, nous augmentons la vitesse d'absorption et en même temps la quantité de dioxyde de carbone absorbable par la solution.

2. Système CO₂/MEA/H₂O/impuretés

L'un des objectifs de la thèse est de déterminer l'impact de la présence d'impuretés sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de MEA 30% massique. Après avoir déterminé l'influence de la concentration et de la température sur la vitesse d'absorption et la saturation de la solution, des expériences sont réalisées en ajoutant des impuretés. Dans le chapitre 2, nous avons déterminé les différentes impuretés majoritaires dans le procédé. Ces impuretés sont notamment les gaz acides présents dans les fumées mais aussi les produits de dégradations de la MEA. Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

Le tableau 3-10 liste les différentes expériences réalisées.

Concentration en MEA initiale (mol.L ⁻¹)	Type d'impureté	Concentration en impuretés présence dans le solvant (mol/L)
4,91	HCOOH	1
4,91	CH ₃ COOH	1
4,91	H ₂ SO ₄	0,25/0,5/1/1,5
4,91	Na ₂ SO ₄	0,25/0,5/1

Tableau 3-10. Expériences réalisées dans le système CO₂/MEA/H₂O/Impuretés

Les acides formique et l'acide acétique ont été identifiés lors des expériences de dégradation chapitre 2. Ces derniers ont donc été ajoutés dans le solvant avec une concentration finale de 1 mol.L⁻¹ afin d'accentuer leur influence.

L'ajout de l'acide sulfurique correspond à l'absorption d'oxyde de soufre dans le solvant. L'acide sulfurique est un acide diprotique. Les protons bloquent la MEA en la protonant. Afin d'observer l'influence des ions sulfates seuls, nous avons utilisé le sulfate de sodium pour éliminer la contribution des protons. Les expériences ont été réalisées à différentes concentrations. Dans le cas de l'ajout de sulfate de sodium, l'expérience pour la concentration de 1,5 mol.L⁻¹ n'a pu être réalisée à cause d'un problème de solubilité du sel à une température de 25°C.

a. Produits de dégradation

Tout d'abord, les expériences ont été réalisées avec les produits de dégradations majoritaires analysés au chapitre 2, c'est-à-dire l'acide formique et l'acide acétique. Les résultats sont présentés figure 3-31 et comparés à la référence (solution de MEA à 4,9 mol.L⁻¹).

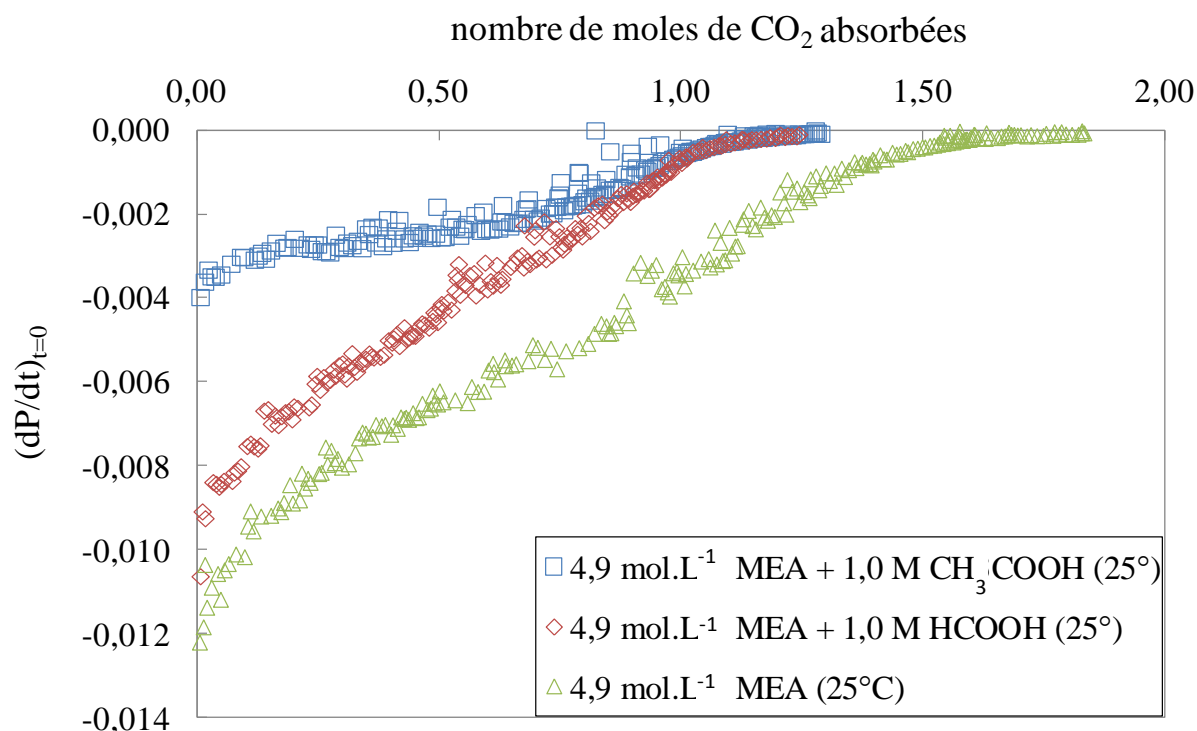
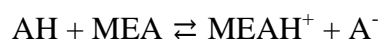


Figure 3-31. Influence de l'acide formique et acétique sur l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA à 4,9 mol.L⁻¹ (30%massique) à 25°C

Les résultats en présence d'impuretés présentent une rupture de pente pour un nombre de moles de CO₂ absorbées différentes de celui de la référence ([MEA]= 4,9 mol.L⁻¹). Cependant, que ce soit l'acide formique ou l'acide acétique, la rupture de pente est au même endroit. Les acides formique et acétique sont des monoacides. La présence d'acide diminue la quantité de MEA en la protonant. Chaque proton occupe une molécule de MEA en diminuant ainsi le nombre de moles de MEA pouvant capter une molécule de dioxyde de carbone. Cette réaction acido-basique forme un sel stable (cf réaction 3-6).



Réaction 3-6

Cependant, les vitesses d'absorption en présence des acides formique et acétique sont différentes pour un nombre de moles de dioxyde de carbone absorbées inférieur à 0,5. Les expériences ont été réalisées à la même température et avec le même nombre de moles d'acides ajoutées. La différence entre ces deux expériences est uniquement liée à la nature des ions, l'une contient des ions formiates et l'autre des acétates. Des expériences

supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer l'impact des différents anions dans le transfert gaz-liquide.

b. Influence du contre-ion (H^+/Na^+) de l'ion sulfate

Des expériences ont été réalisées en présence d'acide sulfurique dans la solution de MEA 30% massique. Les fumées contiennent une petite quantité d'oxyde de soufre (quelques ppm). En présence d'eau et d'oxygène, ce dernier se transforme en acide sulfurique. L'ajout direct de d'acide sulfurique dans la solution permet de simuler l'impact de l'absorption de l'oxyde de soufre dans la solution.

Nous avons vu précédemment que la présence d'acide diminue la vitesse d'absorption en diminuant la concentration de la base, mais aussi que l'ajout d'impuretés modifie la composition de la solution (augmentation de la force ionique). Afin de déterminer si la cause de la diminution de vitesse d'absorption est due à la présence d'acide ou la présence d'impuretés (sulfate), les mêmes expériences ont été réalisées avec le sulfate de sodium. Ce dernier ne présente pas de proton car son contre-ion est le cation sodium. Par ailleurs, le cation sodium ayant la même charge que le proton, la force ionique de la solution reste inchangée.

La figure 3-32 montre l'influence de l'ajout d'acide sulfurique sur l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA 30% massique.

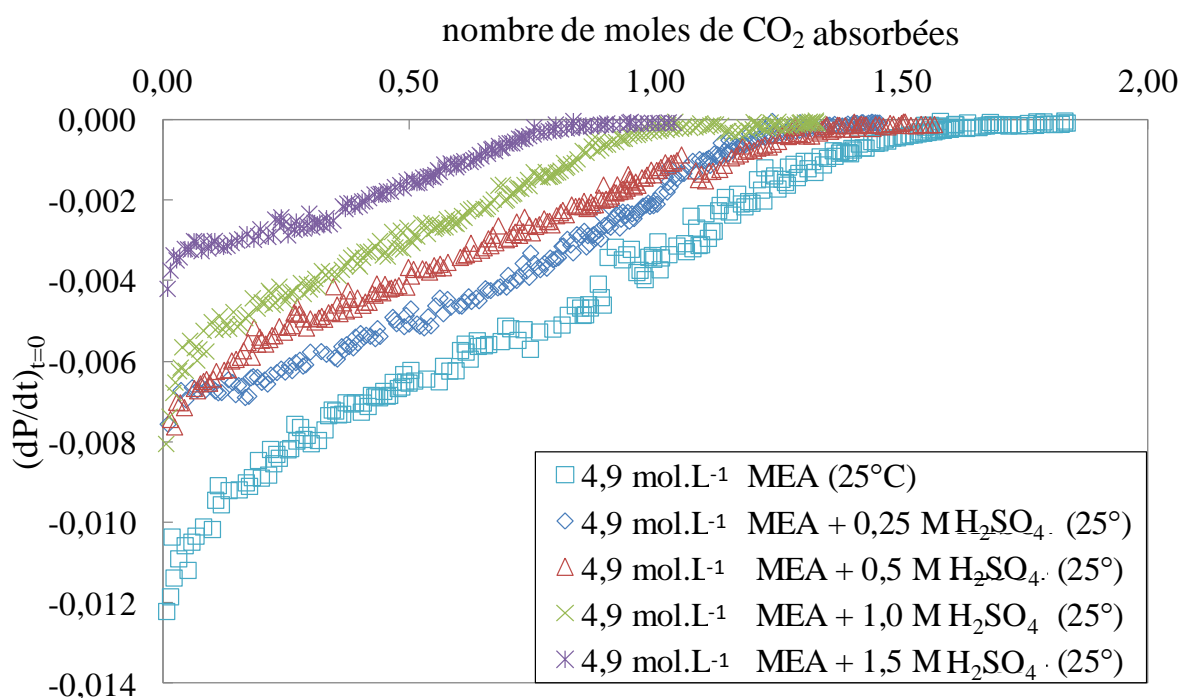


Figure 3-32. Influence de l'acide sulfurique sur l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA à 4,9mol.L⁻¹ (30%massique) à 25°C

Cet ajout a plusieurs conséquences. La première est une diminution de la vitesse d'absorption en diminuant la pente à l'origine. La deuxième est une rupture de la pente de la courbe plus tôt que celle de la référence ([MEA]=4,9mol.L⁻¹). Cela peut s'expliquer par le blocage de la MEA par l'acide sulfurique. L'acide sulfurique est un diacide fort. Ce dernier peut notamment protoner la MEA et ainsi diminuer la concentration en MEA libre suivant les réactions 3-7 et 3-8.



Afin de confirmer cette hypothèse, les mêmes expériences ont été faites avec un sel de sulfate. Le sulfate de sodium est le sel d'un acide fort et d'une base forte, c'est donc un sel neutre qui n'influencera pas le pH de la solution. La quantité de MEA devrait être la même donc sans introduire une perte de vitesse d'absorption ou de saturation comparativement à la référence.

La figure 3-33 montre les résultats avec le sulfate de sodium.

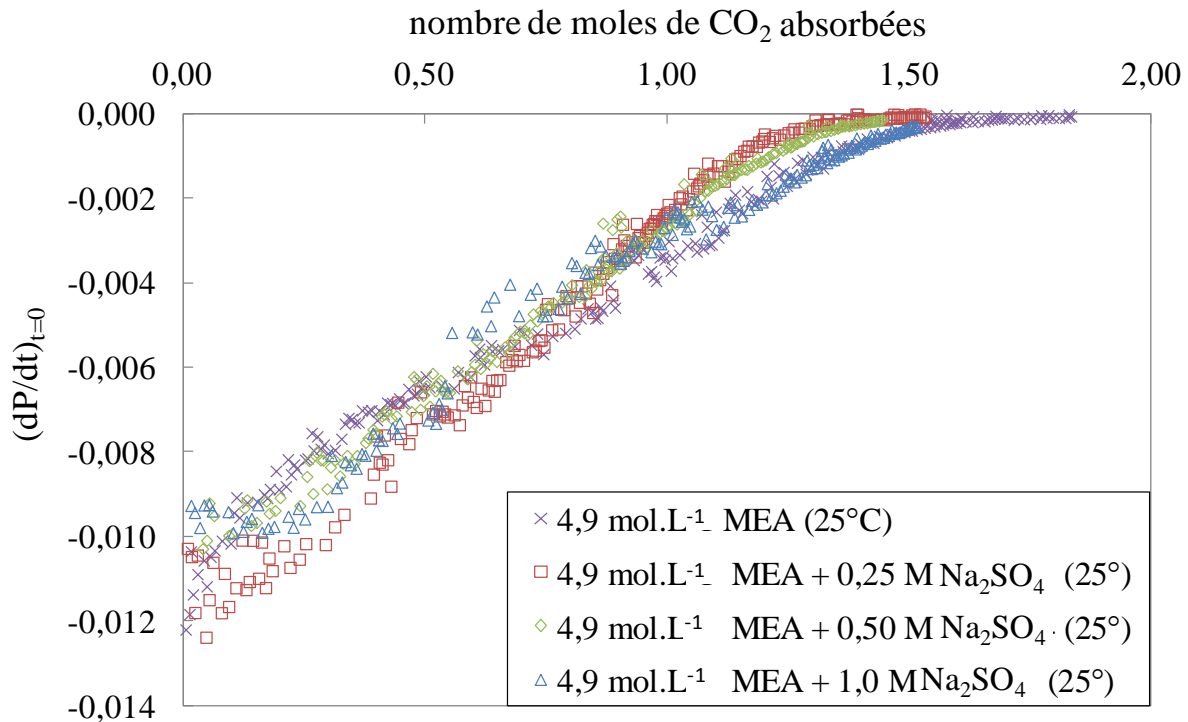


Figure 3-33. Influence du sulfate de sodium sur l'absorption du CO₂ dans une solution de MEA à 4,9mol.L⁻¹ (30%massique) à 25°C

La vitesse d'absorption du CO₂ dans le solvant reste la même quelque soit la concentration en sulfate de sodium. De même pour la saturation de la solution qui reste identique quelque soit la concentration en sel de sulfate. Même si l'ajout de sel de sodium augmente la force ionique de la solution, d'après les expériences, il n'y a pas d'impact significatif sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone.

c. Etude du vieillissement des solutions

Afin d'étudier l'effet du vieillissement sur les solutions, nous avons réalisé cette étude sur deux solutions différents :

- 'Solution laboratoire' : une solution qui a vieilli au laboratoire. Il s'agit d'une solution de 30% massique en MEA provenant de différentes expériences d'absorption du CO₂ avec le réacteur agité. Cette solution a été laissée sous hotte durant plusieurs mois.
- 'Solution industrielle' : C'est une solution provenant du procédé pilote qui a été utilisée pendant 700 heures sur site industriel.

La figure 3-34 représente les résultats des expériences d'absorption du dioxyde de carbone pour les solutions industrielles et de laboratoire et compare ces résultats avec des expériences réalisées précédemment.

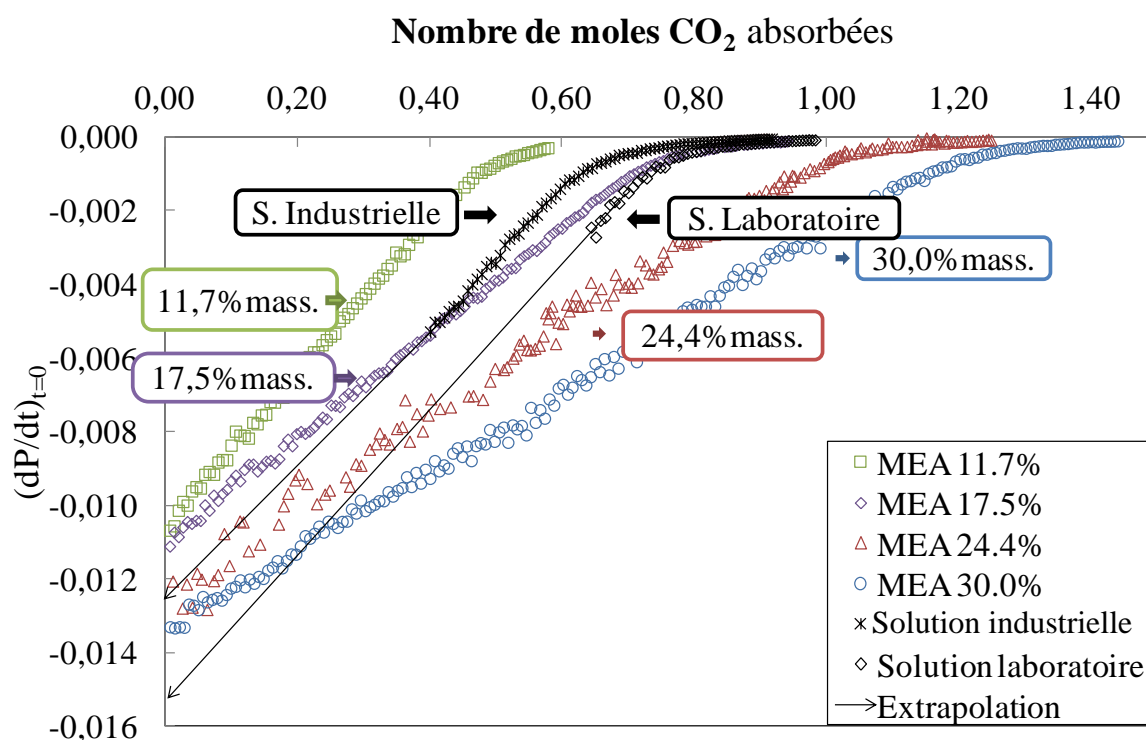


Figure 3-34. Comparaison de l'absorption du CO₂ dans des solutions vieillies avec des solutions de MEA à différentes concentrations à 25°C

Sachant que les deux solutions ont déjà servi à des expériences d'absorption du dioxyde de carbone, les résultats ne commencent pas à un nombre de moles de CO₂ absorbées égal à zéro. Nous pouvons observer que la saturation des deux solutions a lieu pour un nombre de moles de dioxyde de carbone absorbées proche (0,8 mole de CO₂ absorbée). Ces deux solutions ont une capacité d'absorption (rupture de la pente de la courbe) inférieure à la référence (MEA 30% massique) et s'approchent du comportement d'une solution de 17,5% massique.

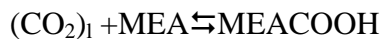
Les études précédentes ont montré que l'absorption du CO₂ dans une solution basique présente deux parties qui sont linéaires. En extrapolant les données vers l'axe des abscisses, nous pouvons observer que les deux solutions ont une vitesse d'absorption plus grande que la

solution de MEA à 17,5% massique voire que celle de la référence (solution de MEA 30% massique) pour la solution laboratoire.

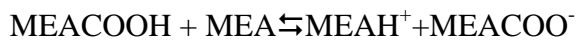
L'augmentation de vitesse d'absorption du dioxyde de carbone en gardant la même capacité d'absorption de ce dernier peut s'expliquer par la présence de molécules basiques qui accélèrent la vitesse de réaction. Nous pouvons observer ce phénomène dans les mélanges de solvants tels que MEA+AMP ou amine+pipérazine (cf. Chapitre 1.II.3 solvant de captage). Les molécules permettant ces effets peuvent être notamment des produits de dégradation de la MEA par condensation ou polycondensation (ex : HEIA) qui sont basiques.

3. Système CO₂/MEA/H₂O : modèle de transfert et du système chimique

Le même travail que pour la soude a été réalisé pour le système CO₂/MEA/H₂O. Le mécanisme choisi est le mécanisme zwitterion proposé dans la littérature. Ce choix a été expliqué au chapitre 1.II.3 « solvant de captage ».



Réaction 3-9



Réaction 3-10

Les ordres concernant chaque espèce sont de 1 (Alvarez-Fuster et al. 1980). A partir de ce mécanisme et des différentes données de la littérature concernant les ordres de réactions de ce système, nous obtenons les expressions des vitesses de réactions suivantes.

$$R_1 = k_1 [\text{CO}_2]_1 [\text{MEA}] - k_2 [\text{MEACOOH}]$$

Équation 3-40

$$R_2 = k_3 [\text{MEACOOH}] [\text{MEA}] - k_4 [\text{MEACOO}^-] [\text{MEAH}^+]$$

Équation 3-41

De même que précédemment sur le système CO₂/NaOH/CO₂, nous pouvons simplifier les expressions grâce aux conditions expérimentales. Due à la température, nous pouvons négliger les réactions dans le sens indirect ($k_2 = k_4 = 0$). L'étape déterminant la vitesse de réaction est la réaction 3-9. À partir de ces données, nous écrivons les équations différentielles représentant le bilan matière.

$$\frac{d[\text{CO}_2]_g}{dt} = -\frac{a\sqrt{k_1[\text{MEA}]D_{\text{CO}_2}}}{V_g} \left(\frac{[\text{CO}_2]_g RT}{\text{He}} - [\text{CO}_2]_l^b \right) \quad \text{Équation 3-42}$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]_l}{dt} = +\frac{a\sqrt{k_1[\text{MEA}]D_{\text{CO}_2}}}{V_l} \left(\frac{[\text{CO}_2]_g RT}{\text{He}} - [\text{CO}_2]_l^b \right) - R_1 \quad \text{Équation 3-43}$$

$$\frac{d[\text{MEA}]}{dt} = -R_1 - R_2 \quad \text{Équation 3-44}$$

$$\frac{d[\text{MEACOOH}]}{dt} = R_1 - R_2 \quad \text{Équation 3-45}$$

$$\frac{d[\text{MEA}H^+]}{dt} = R_2 \quad \text{Équation 3-46}$$

$$\frac{d[\text{MEACOO}^-]}{dt} = R_2 \quad \text{Équation 3-47}$$

Dans le cas de ce système, il y a trois paramètres inconnus qui sont la constante cinétique, le coefficient de diffusion du CO_2 dans la solution et la constante de Henry. Le tableau 3-2 répertorie les différentes données concernant ces trois paramètres dans la littérature et nos objectifs.

Système	Inconnues	Présentes dans la littérature	Références	Objectifs
CO ₂ /MEA/H ₂ O	Constante cinétique	k déterminé à taux de charge nul	Hikita et al., 1977 Penny et Ritter, 1983 Alper, 1990 Kucka et al., 2003	Détermination des constantes cinétiques en fonction du taux de charge
	Coefficient de diffusion	Analogie avec le N ₂ O	Versteeg et Swaalj, 1988 Littel et al., 1992 Snijder et al., 1993 Kumar et al., 2001 Freguia et Rochelle, 2003	Détermination du coefficient de diffusion et comparaison avec les valeurs issues de l'analogie
	Constante de Henry	Analogie avec le N ₂ O	Versteeg et Swaalj, 1988 Browning et Weiland, 1994 Bensetiti et al., 1999	Détermination du coefficient de diffusion et comparaison avec les valeurs issues de l'analogie

Tableau 3-11. Données inconnues, présentes dans la littérature et objectif de l'étude

La constante cinétique a été largement décrite dans la littérature et a été déterminée avec différents types de dispositifs (film tombant, réacteur agité, etc.). Comme constaté précédemment, peu de données existent pour la détermination de la constante cinétique pour une solution de taux de charge différent de zéro.

Concernant les deux autres paramètres (constante d'Henry et coefficient de diffusion), la plupart des auteurs utilisent une analogie avec le protoxyde d'azote afin de déterminer leur valeur pour le système CO₂/MEA/H₂O.

4. Détermination des paramètres inconnus sur le système CO₂/MEA/H₂O

Le programme utilisé suit le même principe que celui utilisé précédemment (Cf. chapitre 3.VI.2.b. « Programme de calcul »). La méthode d'estimation des paramètres a été réalisée sur

le système CO₂/MEA/H₂O. La méthode a notamment permis de retrouver les valeurs de la littérature concernant les constantes cinétiques (cf. figure 3-35).

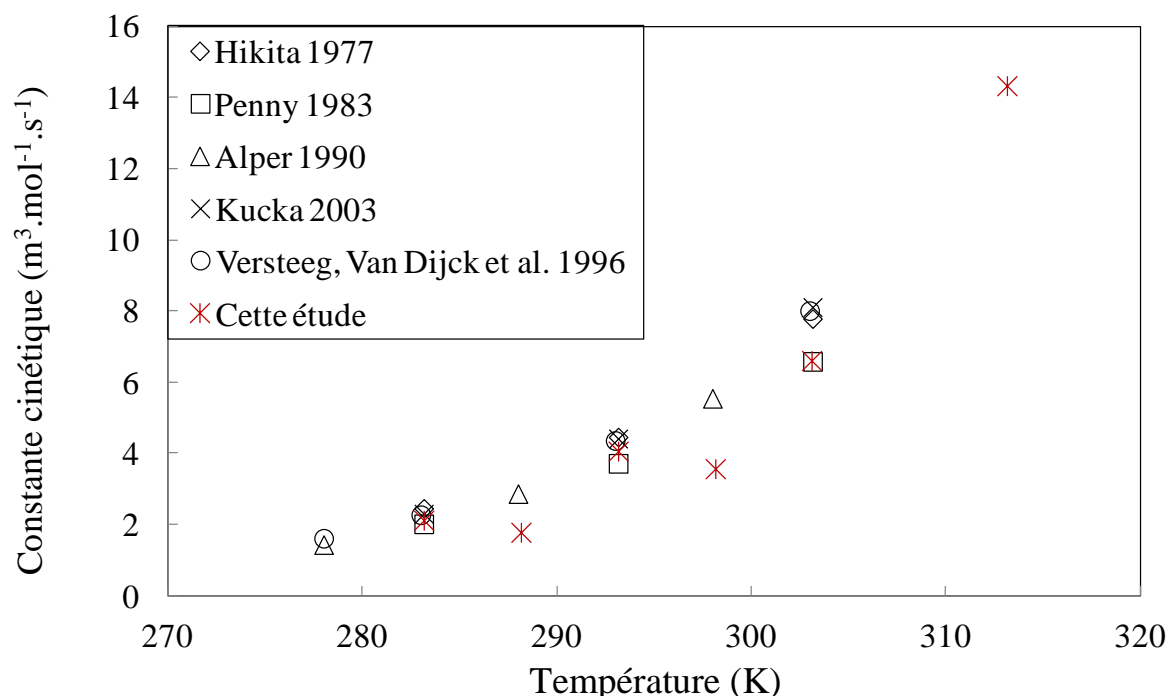


Figure 3-35. Comparaison des constantes cinétiques avec celles de la littérature

Cependant, pour les deux autres paramètres (constante de Henry et le coefficient de diffusivité), les valeurs ne sont pas cohérentes avec la littérature. L'étude de ce système est plus difficile que le précédent. L'étude de trois paramètres inconnus sur ce système nous donne des résultats aléatoires et incohérents avec la littérature. Cependant des perspectives de travaux sont en cours de réalisation afin d'améliorer le modèle du système, mais dans le temps imparti de la thèse, la modélisation du système n'a pas pu être finalisée.

Afin de pallier à ce problème, nous avons pu fixer le coefficient de diffusion du CO₂ et la constante cinétique en utilisant les données de la littérature. La détermination du coefficient de diffusion a été réalisée par deux méthodes. La première est la détermination en utilisant la corrélation de Perkins et Geankoplis (Roustan 2003).

$$D_{\text{CO}_2, s} \mu_s^{0,8} = \sum_{j=1, j \neq A}^n x_j D_{\text{CO}_2, j} \mu_j^{0,8} \quad \text{Équation 3-48}$$

La deuxième est la détermination à l'aide de l'analogie avec le protoxyde d'azote (N₂O) représentée par l'équation 3-49 (Versteeg et Swaaij 1988; Al-Ghawas et al. 1989).

$$D_{\text{CO}_2/s} = D_{\text{N}_2\text{O}/s} \left(\frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{N}_2\text{O}}} \right)_w \quad \text{Équation 3-49}$$

La comparaison entre les deux méthodes est illustrée figure 3-36. En utilisant deux méthodes différentes, nous obtenons des valeurs identiques.

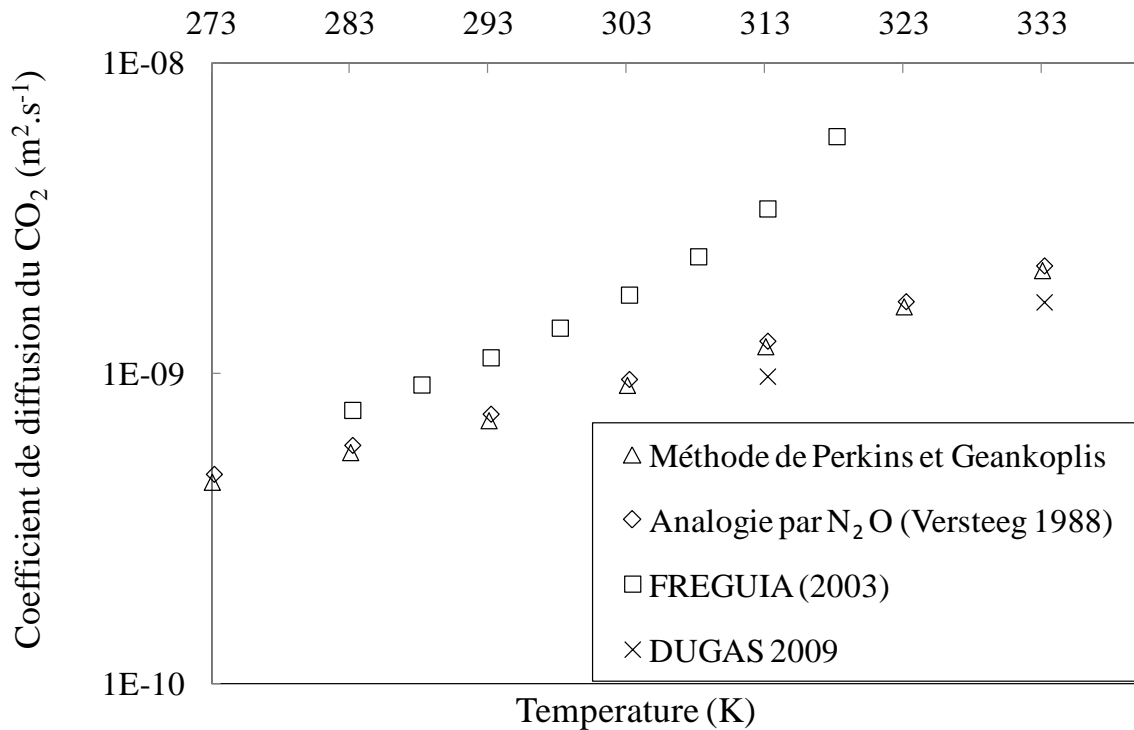


Figure 3-36. Comparaison de différentes corrélations afin de déterminer les coefficients de diffusion pour une solution de MEA à 4,9mol.L⁻¹

Par la suite, la modélisation ne sera pas réalisée avec trois inconnues mais avec l'estimation d'un seul paramètre qui est la constante d'Henry pour la première injection et les deux autres paramètres (constante cinétique et coefficient de diffusion) fixés. Pour les injections suivantes, les trois paramètres sont estimés. Cela permettra notamment de déterminer les valeurs pour un taux de charge égal à zéro en ayant une inconnue de moins et en même temps, une variation des différents paramètres en fonction du taux de charge.

VIII. Conclusion

Les solutions basiques telles que la MEA sont utilisées depuis les années 1950 pour capter les gaz acides. Cette dernière décennie, le nombre de publications concernant l'étude de ce système a augmenté de manière très rapide. Cependant, nos recherches bibliographiques ont néanmoins mis en évidence le manque de données disponibles pour la modélisation des procédés en postcombustion.

Afin de compléter les données de la littérature, la réalisation d'un dispositif de mesure a été nécessaire. Ce dispositif devait répondre à un cahier des charges telles qu'une connaissance de l'aire interfaciale précise. La réalisation du réacteur agité a été délicate notamment au niveau de son étanchéité, de la répétabilité des expériences, de l'hydrodynamique du réacteur et enfin pour la réalisation d'un système de supervision et de contrôle automatique du réacteur.

Après avoir résolu tous ces problèmes techniques, ce réacteur nous a permis de réaliser des expériences sur l'absorption du dioxyde de carbone dans différents solvants. Deux méthodes ont permis de traiter ces données.

La première méthode ('méthode de traitement graphique') a permis de comparer les différents systèmes d'une manière simple. Cela a notamment permis d'observer l'impact de la température et de la quantité de dioxyde de carbone sur la diminution de la vitesse d'absorption que ce soit sur le système $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ou sur le système $\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. L'ajout d'impuretés acides a notamment diminué la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone en diminuant la quantité de base disponible dans la solution.

La deuxième méthode a nécessité le développement d'un programme de calcul. Ce programme comprend la modélisation des transferts de matière et des mécanismes réactionnels du système. Le système $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ a servi pour valider le mode opératoire, le dispositif expérimental et le programme de calcul en ayant des résultats sur la cinétique de réaction cohérents avec la littérature. En plus de la validation de la méthode, nous avons développé une technique originale des micro-injections automatisées jusqu'à la saturation, nous avons ainsi pu observer la variation des différents paramètres en fonction de la

composition de la solution. Cette technique performante a montré que les corrélations usuelles utilisées pour la modélisation des coefficients de diffusion ne donnent plus de résultats cohérents dès que la solution est ionique et fortement concentrée. L'étape suivante sera la mise en place d'un modèle mathématique tenant en compte la force ionique et la nature des espèces ioniques. Ce modèle pourra notamment servir lors de la simulation de procédé industriel.

Sur le système $\text{CO}_2/\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}$, la méthode nous a permis de retrouver les constantes cinétiques de la littérature. Cependant, les deux autres paramètres (constante de Henry et le coefficient de diffusion) ne sont pas cohérents avec la littérature. De par la difficulté du système, ce programme est en cours d'amélioration.

Conclusion générale

Dans le cadre de l'installation d'une unité de captage de dioxyde de carbone permettant de traiter les fumées de combustion d'un incinérateur de déchets dangereux, un procédé pilote absorption/désorption par lavage avec solvant aminé a été mis en place au sein du LSPC avec la collaboration de VEOLIA Environnement. Ce pilote a pour objectif de transposer la technologie du captage de CO_2 par un procédé absorption/désorption utilisée pour des centrales électriques à charbon ou à gaz au traitement des fumées d'usine d'incinérations. Cette transposition n'est pas directe car des différences notables existent entre les fumées de ces procédés. On peut citer notamment les teneurs en O_2 , CO_2 et la présence de SO_x et NO_x .

L'objectif de la thèse est d'étudier la stabilité chimique du procédé en permettant ainsi d'apporter une contribution à la question de la faisabilité de la mise en place d'un procédé à taille industrielle. Afin de réaliser cet objectif, nous avons étudié ce problème sur deux axes. Le premier axe est l'étude de la dégradation du solvant et le second est l'impact des impuretés sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone par le solvant.

Le solvant le plus utilisé dans ce procédé est un mélange MEA/ H_2O d'une composition 30/70% massique. Un état de l'art a été réalisé sur ce solvant d'un point de vue de la dégradation mais aussi de la cinétique de réaction. Cette étude a attiré notre attention sur plusieurs points.

1^{ère} partie : au niveau de la dégradation

- 1- Manque de données concernant l'oxygène dissous : Les données déjà présentes dans la littérature ne reflètent pas le cas industriel.
- 2- Produits de dégradations trop nombreux : Beaucoup de produits de dégradations ont été trouvés relativement aux expériences conduites dans la littérature. La plupart de ces expériences ne reflètent pas les conditions industrielles, de ce fait les produits de dégradation observés non plus.

2^{ième} partie : au niveau de la cinétique d'absorption

- 3- Etude cinétique sur le système $\text{CO}_2/\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}$ à un taux de charge égal à zéro dans la littérature : La composition du solvant dans le procédé industriel

est complexe. Une grande partie des études réalisées dans la littérature concerne des solvants dont la composition ne correspond pas au cas réel.

- 4- Très peu d'expériences dans la littérature mentionnent l'impact des impuretés (présentes dans les fumées ou produits de dégradation) sur la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone
- 5- Analogie avec le protoxyde d'azote pour le coefficient de diffusion et la constante d'Henry est très souvent utilisée dans la modélisation du transfert de matière du CO₂ dans un solvant aminé mais aucune expérience n'a vérifié l'exactitude de cette utilisation.

Afin de répondre à ces questionnements, nous avons mis en place différents dispositifs expérimentaux.

L'objectif du premier point était de compléter les données de la littérature concernant l'oxygène dissous. Afin de réaliser cet objectif, nous avons utilisé des normes ASTM. Cela n'a néanmoins pas suffi car les méthodes d'analyse, la méthode de Winkler notamment, étaient inadaptées pour notre cas d'étude. Une modification a donc été effectuée pour l'adapter à nos solutions, cette nouvelle méthode (méthode de Winkler modifiée) peut être étendue pour une utilisation sur d'autres solutions basiques. Cette étude a permis de compléter les données de la littérature en prenant en compte la concentration de la MEA, la température du solvant, le taux de charge et la présence de certaines impuretés reflétant ainsi mieux le cas du procédé industriel. Elles pourront être utilisées par la suite pour établir des corrélations de vitesse d'oxydation ou de corrosion. L'étape suivante est d'établir une corrélation afin de calculer la concentration d'oxygène dissous en tenant en compte de la force ionique de la solution et la nature des espèces ioniques présentes.

L'objectif du second point était la détermination de l'impact des oxydes de soufre et d'azote sur l'oxydation de la MEA. Un dispositif expérimental comprenant un bac d'essai et différents protocoles analytiques a été développé afin de suivre l'oxydation de la MEA en continu. Deux séries d'études ont ainsi été réalisées. La première sous azote et la seconde sous un flux d'air. Cela a notamment permis de confirmer que l'ammoniac est un indicateur d'oxydation et que ce mécanisme d'oxydation est dû à la présence d'oxygène. Les principaux

produits d'oxydations trouvés sont notamment les acides acétique et formique. L'ajout d'acide sulfurique acidifie la solution et bloque la MEA en formant un sel stable. Ce qui n'est pas le cas de l'acide nitrique, qui acidifie la solution et augmente la dégradation de la MEA. Des études complémentaires sont nécessaires afin de déterminer les mécanismes de réactions.

Les points 3 à 5 ont été traités en même temps. Afin de répondre aux problèmes, nous avons développé un dispositif de mesure (Réacteur agité type cellule de Lewis). Le développement a été réalisé selon un cahier des charges. Cela a commencé par la détermination des objectifs du dispositif, la réalisation d'un dessin industriel sous CATIA (programme de dessin industriel), son montage et le contrôle de son bon fonctionnement (étanchéité du dispositif). Ce dispositif est composé d'un réacteur mais aussi d'un programme de supervision et d'acquisition de données à distance. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication (Wang et al. 2012).

Les mesures concernant cette partie ont été exploitées en deux temps. Tout d'abord par un traitement graphique des données brutes. Ce traitement graphique nous a notamment permis de déterminer la vitesse d'absorption et la capacité d'absorption du solvant. Ces données ont ensuite été exploitées grâce à la mise au point d'un programme de calcul. Ce programme de calcul comprenant une partie modélisation des transferts et des mécanismes chimiques, suivie d'une estimation des paramètres.

Afin de valider le dispositif et le programme de calcul, nous les avons testés sur un système de référence ($\text{CO}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$). Les résultats obtenus sont très satisfaisants, car les valeurs estimées pour la constante cinétique sont cohérentes avec celles de la littérature. Nous avons également pu estimer le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone pour une solution ionique fortement concentrée. Ce dernier résultat a été comparé à ceux de la littérature mais les corrélations disponibles ne sont pas adaptées pour modéliser notre cas. Néanmoins nos résultats ont montré l'influence de la force ionique sur ces valeurs. Pour compléter ce travail, une corrélation est à l'étude afin de prendre en compte ces paramètres. Pour le système $\text{CO}_2/\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}$, une modification du programme de calcul est également en cours pour déterminer les paramètres physico-chimiques.

Le dispositif expérimental et la méthode développés lors de ce travail peuvent à présent servir pour l'étude d'autres systèmes mettant en jeu des transferts gaz/liquide. Ils peuvent notamment s'appliquer à d'autres solvants aminés (MDEA, DEA, NH_3 , etc.) et à des mélanges de solvants (MEA+Piperazine, MEA+NaOH, etc.) afin d'en déterminer les paramètres physico-chimiques.

Références

- Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R., 2004. Novel Design for the Nozzle of a Laminar Jet Absorber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(10), pp.2568–2574.
- Alejandre J., Rivera J., Mora M., De la Garza V., 2000. Force Field of Monoethanolamine. *J. Phys. Chem. B*, 104(6), pp.1332–1337.
- Al-Ghawas H.A., Hagewiesche D., Ruiz-Ibanez G., Sandall O., 1989. Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data*, 34(4), pp.385–391.
- Alix P., Raynal L., Abbe F., Meyer M., Prevost M., Rouzineau D., 2011. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of new carbon carbon packing: Application to CO₂ post-combustion capture. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), pp.1658–1668.
- Alper E., 1990. Reaction Mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, pp.1725–1728.
- Alvarez-Fuster C., Midoux N., Laurent A., Charpentier, J.C., 1980. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with amines in pseudo m-nth order conditions in aqueous and organic Solutions. *Chemical Engineering Science*, 35(8), pp.1717–1723.
- Amann J.M., 2007. Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques. Thèse. PARIS: Ecole des Mines de Paris.
- Amann J.M., Bouallou C., 2009. A new aqueous solvent based on a blend of N-methyldiethanolamine and triethylene tetramine for CO₂ recovery in post-combustion: Kinetics study. *Energy Procedia*, 1(1), pp.901–908.

- Aouini I., 2012. Captage du dioxyde de carbone en postcombustion : Application à un incinérateur de déchets industriels. Thèse. Saint Étienne de Rouvray: INSA de Rouen.
- Aouini I., Ledoux A., Estel L., Mary S., Grimaud J., Valognes B., 2012. Experimental Study of Carbon Dioxide Capture from Synthetic Industrial Incinerator Flue Gas with a Pilot and Laboratory Measurements. *Procedia Engineering*, 42(0), pp.769–785.
- Aouini I., Ledoux A., Estel L., Mary S., Grimaud J., Valognes B., 2011. Study of carbon dioxide capture from industrial incinerator flue gas on a laboratory scale pilot. *Energy Procedia*, 4(0), pp.1729–1736.
- Aresta M., Dibenedetto A., Barberio G., 2005. Utilization of macro-algae for enhanced CO₂ fixation and biofuels production: Development of a computing software for an LCA study. *Fuel Processing Technology*, 86(14–15), pp.1679–1693.
- Babu D.R., Narsimhan G., Phillips C.R., 1984. Absorption of sulfur dioxide in calcium hydroxide solutions. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 23(3), pp.370–373.
- Bailey D.W., Feron P.H.M., 2005. Post-combustion decarbonisation processes. *Oil & gas science and technology*, 60(3), pp.461–474.
- Balland L., Estel L., Cosmao J.M., Mouhab N., 2000. A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 50(1), pp.121–135.
- Bedell S.A., 2010. Amine autoxidation in flue gas CO₂ capture—Mechanistic lessons learned from other gas treating processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(1), pp.1–6.
- Bedell S.A., 2009. Oxidative degradation mechanisms for amines in flue gas capture. *Energy Procedia*, 1(1), pp.771–778.

- Bedell S.A. et al., 2010. Quaternaries as Intermediates in the Thermal and Oxidative Degradation of Alkanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(16), pp.7147–7151.
- Bedell Stephen A., Worley C., Al-Horr R., McCrery D., 2011. Amine autoxidation in flue gas CO₂ capture—Mechanistic lessons learned from other gas treating processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(1), pp.1–6.
- Belabbaci A., Razzouk A., Mokbel I., Jose J., Negadi L., 2009. Isothermal Vapor–Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(8), pp.2312–2316.
- Bello A., Idem R.O., 2006. Comprehensive Study of the Kinetics of the Oxidative Degradation of CO₂ Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA) with and without Sodium Metavanadate during CO₂ Absorption from Flue Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), pp.2569–2579.
- Bello A., Idem R.O., 2005. Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO₂-Loaded Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions during CO₂ Absorption from Flue Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4), pp.945–969.
- Bensetiti Z., Iliuta I., Larachi F., Grandjean B.P.A., 1999. Solubility of Nitrous Oxide in Amine Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(1), pp.328–332.
- Betts R.H., Voss R.H., 1970. The kinetics of oxygen exchange between the sulfite ion and water. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(13), pp.2035–2041.
- Böttinger W., Maiwald M., Hasse H., 2008. Online NMR spectroscopic study of species distribution in MEA-H₂O-CO₂ and DEA-H₂O-CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, 263(2), pp.131–143.

- Bottoms R.R., 1930. Process for separating acidic gases. disponible sur : <http://www.google.fr/patents?id=pKVYAAAAEBAJ> [Accédé le 3 janvier 2013].
- Browning G.J., Weiland R.H., 1994. Physical solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamines via nitrous oxide analogy. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(4), pp.817–822.
- Bucklin R.W., Schendel R.L., 1984. Comparison of fluor Solvent and Selexol Processes. *Energy progress*, 4(3), pp.137–142.
- Button, J., Gubbins K.E., Tanaka H., Nakanishi K., 1996. Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Bonding in Monoethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 116(0), pp.320–325.
- Cents A.H.G., Brillman D.W.F., Versteeg, G.F., 2005. absorption in carbonate/bicarbonate solutions: The Danckwerts-criterion revisited. *Chemical Engineering Science*, 60(21), pp.5830–5835.
- Chabanon E., Bouallou C., Remigy J.C., Lasseuguette E., Medina Y., Favre E., Nguyen P.T., Roizard D., 2011. Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption. *Energy Procedia*, 4(0), pp.1769–1776.
- Chi S., Rochelle G.T., 2002. Oxidative Degradation of Monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), pp.4178–4186.
- Chi S., 2000. Oxidative Degradation of Monoethanolamine. Thèse. Texas, USA: University of Texas at Austin.
- Commissariat général au développement durable, 2010. Les émissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie dans le monde en 2007, Chiffres et statistiques.

- D19 Committee, 2012. Test Methods for Dissolved Oxygen in Water, ASTM International. disponible sur : <http://www.astm.org/Standards/D888.htm> [Accédé le 7 septembre 2012].
- Coussy P., 2009. Où capter le CO₂? In Le captage du CO₂: Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Editions TECHNIP.
- Crooks J.E., Donnellan J.P., 1989. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (4), pp.331–333.
- Danckwerts P.V., 1970. Gas-liquid reactions, McGraw-Hill Book Co.
- Danckwerts P.V., 1979. The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chemical Engineering Science*, 34(4), pp.443–446.
- Danckwerts P.V., Kennedy A.M., 1958. The kinetics of absorption of carbon dioxide into neutral and alkaline solutions. *Chemical Engineering Science*, 8(3–4), pp.201–215.
- Dave N., Do T., Palfreyman D., Feron P.H.M., 2011. Impact of liquid absorption process development on the costs of post-combustion capture in Australian coal-fired power stations. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), pp.1625–1638.
- Davis J., 2009. Thermal Degradation of aqueous amines used for carbon dioxide capture. Thèse. Texas, USA: The University of Texas at Austin.
- Davis J., Rochelle G.T., 2009. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia*, pp.327–333.
- Dawodu O.Y.F., Meisen, A., 1996. Degradation of Alkanolamine Blends by Carbon Dioxide. *The canadian journal of chemical engineering*, 74, pp.960–966.

- DIRECTIVE 1999/13/CE DU CONSEIL. Disponible sur : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0013:FR:NOT> [Accédé le 11 décembre 2012].
- Dugas R., Rochelle G.T., 2009. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. *Energy Procedia*, 1(1), pp.1163–1169.
- Dugas R., Rochelle G.T., 2011. CO₂ Absorption Rate into Concentrated Aqueous Monoethanolamine and Piperazine. *J. Chem. Eng. Data*, 56(5), pp.2187–2195.
- Dumée L., Scholes C., Stevens G., Kentish S., 2012. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10(0), pp.443–455.
- Enami S., Hoffmann M.R., Colussi A.J., 2009. Absorption of Inhaled NO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(23), pp.7977–7981.
- ESRL Web Team et US Department of Commerce, N., 2012. Trends in Carbon Dioxide. Disponible sur : <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/#mlo> [Accédé le 20 juin 2011].
- Fostas B., Gangstad A., Nenseter B., Pedersen S., Sjøvoll M., Sørensen A.L., 2011. Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA. *Energy Procedia*, 4(0), pp.1566–1573.
- Freguia S., Rochelle G.T., 2003. Modeling of CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *AIChE Journal*, 49(7), pp.1676–1686.
- Funazukuri T., Nishio M., 1995. Prediction of diffusion coefficients of carbon dioxide in water and in aqueous electrolytic solutions. *Kagaku kōgaku ronbunshū*, 21(4), pp.824–828.

- Global CCS INSTITUTE, 2012. Large-scale Integrated Projects | Global Carbon Capture and Storage Institute. Disponible sur : <http://www.globalccsinstitute.com/projects> [Accédé le 5 octobre 2012].
- Goff G.S., Rochelle G.T., 2004. Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(20), pp.6400–6408.
- Goff G.S., Rochelle G.T., 2006. Oxidation Inhibitors for Copper and Iron Catalyzed Degradation of Monoethanolamine in CO₂ Capture Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), pp.2513–2521.
- Goto K., Okabe H., Chowdhury F., Shimizu S., Fujioka Y., Onoda M., 2011. Development of novel absorbents for CO₂ capture from blast furnace gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, In Press, Corrected Proof.
- Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L., 2012. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10(0), pp.244–270.
- Hayduk W., Minhas B.S., 1982. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(2), pp.295–299.
- Henni A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., 2005. Solubilities of Carbon Dioxide in Polyethylene Glycol Ethers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83(2), pp.358–361.
- Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda M., 1977. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine by a rapid mixing method. *the chemical Engineering Journal*, 13, pp.7–12.

- Hikita H., Asai S., Takatsuka T., 1976. Absorption of carbon dioxide into aqueous sodium hydroxide and sodium carbonate-bicarbonate solutions. *The Chemical Engineering Journal*, 11(2), pp.131–141.
- ICIS Pricing, 2012. Reed Business Information Limited,
- IPCC, 2007. Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis. Disponible sur : http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/faq-5-1-figure-1.html. [Accédé le 10 octobre 2012]
- IPCC, Pachauri R.K., Reisinger A., 2007. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland: IPCC.
- Joosten G.E.H., Danckwerts P.V., 1973. Chemical reaction and effective interfacial areas in gas absorption. *Chemical Engineering Science*, 28(2), pp.453–461.
- Kittel J., Idem R., Gelowitz D., Tontiwachwuthikul P., Parrain G., Bonneau A., 2009. Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies. *Energy Procedia*, 1(1), pp.791–797.
- Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C., 2009. Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Monoethanolamine–H₂O–CO₂–O₂–SO₂ System: Products, Reaction Pathways, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), pp.10169–10179.
- Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C., 2011. Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO₂ absorption from power plant flue gases containing CO₂, O₂ and SO₂. *Energy Procedia*, 4, pp.1761–1768.

- Knuutila H., Juliussen O., Svendsen H.F., 2010. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous sodium and potassium carbonate solutions. *Chemical Engineering Science*, 65(23), pp.6077–6088.
- Ko J.J., Li M.H., 2000. Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine+water. *Chemical Engineering Science*, 55(19), pp.4139–4147.
- Kohl A.L., Nielsen R., 1997. Gas Purification, Fifth Edition 5th ed., Gulf Professional Publishing.
- Kordac M., Linek V., 2006. Mechanism of enhanced gas absorption in presence of fine solid particles. Effect of molecular diffusivity on mass transfer coefficient in stirred cell. *Chemical engineering science*, 61(21), pp.7125–7132.
- Kucka L., Richter J., Kenig E.Y., Górak A., 2003. Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor. *Separation and purification technology*, 31(2), pp.163–175.
- Kucka L., Kenig E.Y., Górak A., 2002. Kinetics of the Gas–Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(24), pp.5952–5957.
- Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Feron P.H.M., Versteeg G.F., 2001. Density, Viscosity, Solubility, and Diffusivity of N₂O in Aqueous Amino Acid Salt Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 46(6), pp.1357–1361.
- Lackner K.S., 2009. Capture of carbon dioxide from ambient air. *The European physical journal-special topics*, 176(1), pp.93–106.
- Laurent A., 1975. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une colonne à garnissage. Thèse. FRANCE: Institut national polytechnique de Lorraine.

- Lecomte F., Broutin P., Lebas E., 2009. Le captage du CO₂: Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, Editions TECHNIP.
- Lemaire E., Bouillon P., Gomez A., Kittel J., Gonzalez S., Carrette P., Delfort B., Mougin P., Alix P., Normand L., 2011. New IFP optimized first generation process for post-combustion carbon capture: HiCapt+. *Energy Procedia*, 4(0), pp.1361–1368.
- Lepaumier H., Grimstvedt A., Vernstad K., Zahlén K., Svendsen H., 2011. Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. *Energy Procedia*, 4, pp.1652–1659.
- Lepaumier H., Picq D., Carrette P.L., 2009a. Degradation study of new solvents for CO₂ capture in post-combustion. *Energy Procedia*, 1(1), pp.893–900.
- Lepaumier H., Picq D., Carrette P.L., 2009b. New Amines for CO₂ Capture. II. Oxidative Degradation Mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), pp.9068–9075.
- Lepaumier H., Picq D., Carrette P.L., 2009c. New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), pp.9061–9067.
- Li L., Zhao N., Wei W., Sun Y., 2011. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*, (0).
- Lide D.R., 2009. CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th ed., Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis.
- Linek V., Moucha T., Kordač M., Dubcová M., Hovorka F., Rejl J.F., 2009. Liquid film effect on dynamics of optical oxygen probe. Comparison with polarographic oxygen probes. Diffusion coefficients measuring technique. *Chemical Engineering Science*, 64(18), pp.4005–4015.

- Littel R.J., Versteeg Geert F., Van Swaaij W.P.M., 1992. Solubility and diffusivity data for the absorption of carbonyl sulfide, carbon dioxide, and nitrous oxide in amine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 37(1), pp.49–55.
- Liu G.B., Yu K.T., Yuan X.G., Liu C.J., 2006. New Model for Turbulent Mass Transfer and Its Application to the Simulations of a Pilot-Scale Randomly Packed Column for CO₂–NaOH Chemical Absorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(9), pp.3220–3229.
- Liu J., Wang S., Svendsen H., Idrees M., Kim I., Chen C., 2012. Heat of absorption of CO₂ in aqueous ammonia, piperazine solutions and their mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9(0), pp.148–159.
- Mantor P.D., Abib O., Song K.Y., Kobayashi R., 1982. Solubility of carbon dioxide in propylene carbonate at elevated pressures and higher than ambient temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 27(3), pp.243–245.
- Meindersma W., Onink F., Haan A.B., 2010. Green Separation Processes with Ionic Liquids. In *Handbook of Green Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Miyano Y., Fujihara I., 2004. Henry's constants of carbon dioxide in methanol at 250–500 K. *Fluid Phase Equilibria*, 221(1–2), pp.57–62.
- Murai S., Fujioka Y., 2008. Challenges to the Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) Technology. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 3(1), pp.37–42.
- Nguyen T., Hilliard M., Rochelle G.T., 2010. Amine volatility in CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), pp.707–715.
- Nijssing R., Hendriksz R.H., Kramers H., 1959. Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 10(1–2), pp.88–104.

- Onda K., Taheuchi H., Okumoto Y., 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of chemical engineering of Japon*, 1, pp.56–62.
- Penny D.E., Ritter T.J., 1983. Kinetic study of the reaction between carbon dioxide and primary amines. *Journal of chemical Society*, 79, pp.2103–2109.
- Pérez-Salado Kamps Á., Tuma D., Xia J., Maurer G., 2003. Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), pp.746–749.
- Petrayev E.P., Pavlov A.V., Shadyro O.T., 1984. Homolytic deamination of amino-alcohols *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 20 (1), pp. 29–34
- Pohorecki R., Moniuk W., 1988. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 43(7), pp.1677–1684.
- Ramanand S.B., Phaneswara R.D., 1996. Modelling and simulation of NO_x absorption into water in a countercurrent flow packed column. *Computers & chemical engineering*, 20(8), pp.1059–1063.
- Rao A.B., Rubin E.S., 2002. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environmental Science & Technology*, 36(20), pp.4467–4475.
- Raynal L., Bouillon P., Gomez A., Broutin P., 2011a. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. *Chemical Engineering Journal*.
- Raynal L., Alix P., Bouillon P.A., Gomez A., le Febvre de Nailly M., Jacquin M., Kittel J., di Lella A., Mougin P., Trapy J., 2011b. The DMXTM process: an original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture. *Energy Procedia*, 4, pp 779-786

- Rekacewicz, P., Bournay, E. & UNEP/GRID-Arendal, 2005. Past and future CO₂ concentrations. Available at: <http://www.grida.no/> [Accessed May 4, 2012].
- Rekacewicz P., et UNEP/GRID-Arendal, 2012. *GRIDA*.
Disponible sur : http://www.grida.no/graphicslib/detail/temperature-trends-and-projections_5870. [Accédé le 21 juin 2012]
- Rinker E. B., Ashour S.S., Sandall O. C, 1996. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of diethanolamine. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(4), pp.1107–1114.
- Rivera-Tinoco R., Bouallou Chakib, 2007. Kinetic Study of Carbonyl Sulfide (COS) Absorption by Methyldiethanolamine Aqueous Solutions from 415 mol/m³ to 4250 mol/m³ and 313 K to 353 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(20), pp.6430–6434.
- Rochelle G.T., 2012. Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), pp.183–190.
- Roizard R., Wild G., Charpentier J.C., 1997. Absorption avec réaction chimique. Technique de l'ingénieur.
- Rooney P.C., DuPart M.S., Bacon T.R., 1998. Oxygen's role in alkanolamine degradation. the Dow Chemical CO., 77(7), pp.109–113.
- Rooney P.C., DuPart M.S., Bacon, T.R., 1997. Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity, the Dow Chemical CO.
- Roustan M., 2004. Absorption En Traitement D'air, Ed. Techniques Ingénieur.
- Roustan M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux TEC&DOC.,

- Sakwattanapong R., Aroonwilas A., Veawab A., 2009. Reaction rate of CO₂ in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. *Energy Procedia*, 1(1), pp.217–224.
- Seo D.J., Hong W.H., 2000. Effect of Piperazine on the Kinetics of Carbon Dioxide with Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), pp.2062–2067.
- Sexton A., Rochelle G. T., 2006. Oxidation products of amines in CO₂ capture. In *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Trondheim, Norway.
- Sexton A.J., Rochelle G.T, 2009. Catalysts and inhibitors for MEA oxidation. *Energy Procedia*, pp.1179–1185.
- Siirila E.R., Navarre-Sitchler E., Maxwell R., McCray J., 2012. A quantitative methodology to assess the risks to human health from CO₂ leakage into groundwater. *Advances in Water Resources*, 36(0), pp.146–164.
- Snijder E.D., te Riele M.J.M., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., 1993. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(3), pp.475–480.
- Strazisar B.R., Anderson R.R., White C.M., 2002. Degradation of monoethanolamine used in CO₂ capture from flue gas of a coal-fired electric power generating station. *Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 47(1), pp.55–56.
- Strazisar B.R., Anderson R.R., White C.M., 2003. Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility. *Energy & Fuels*, 17(4), pp.1034–1039.
- Stumm W., Lee G.F., 1961. Oxygenation of ferrous iron. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53(2), pp.143–146.

- Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C., 2006. Analysis of Monoethanolamine and Its Oxidative Degradation Products during CO₂ Absorption from Flue Gases: A Comparative Study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD Analytical Techniques and Possible Optimum Combinations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), pp.2437–2451.
- Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C., 2011. Investigation of degradation inhibitors on CO₂ capture process. *Energy Procedia*, 4, pp.583–590.
- Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C., 2009. Kinetics of sulfur dioxide-and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(2), pp.133–142.
- Supap T., Idem R., Veawab A., Aroonwilas A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Kybett B., 2001. Kinetics of the Oxidative Degradation of Aqueous Monoethanolamine in a Flue Gas Treating Unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(16), pp.3445–3450.
- Takemura F., Matsumoto Y., 2000. Dissolution rate of spherical carbon dioxide bubbles in strong alkaline solutions. *Chemical Engineering Science*, 55(18), pp.3907–3917.
- Talzi V.P., 2004. NMR determination of the total composition of commercial absorbents based on monoethanolamine. *Russian journal of applied chemistry*, 77(3), pp.430–434.
- Talzi V.P., Ignashin S.V., 2002. NMR study of decomposition of monoethanolamine under conditions of industrial gas treatment. *Russian journal of applied chemistry*, 75(1), pp.80–85.
- Tamimi A., Rinker E.B., Sandall O.C., 1994. Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K. *J. Chem. Eng. Data*, 39(2), pp.330–332.

- Tochigi K., Akimoto K., Ochi K., Liu F., Kawase Y., 1999. Isothermal Vapor–Liquid Equilibria for Water + 2-Aminoethanol + Dimethyl Sulfoxide and Its Constituent Three Binary Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(3), pp.588–590.
- Tromans D., 2000. Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(3), pp.805–812.
- Tromans D., 1998. Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects. *Hydrometallurgy*, 50(3), pp.279–296.
- Tuinier M.J., Hamers H.P., Van Sint Annaland M., 2011. Techno-economic evaluation of cryogenic CO₂ capture - A comparison with absorption and membrane technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6), pp.1559–1565.
- Usubharatana P., Tontiwachwuthikul P., 2009. Enhancement factor and kinetics of CO₂ capture by MEA-methanol hybrid solvents. *Energy Procedia*, 1(1), pp.95–102.
- Uyanga I.J., Idem R.O., 2007. Studies of SO₂ and O₂ -Induced Degradation of Aqueous MEA during CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas Streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(8), pp.2558–2566.
- Valenti G., Bonalumi D., Macchi E., 2009. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). *Energy Procedia*, 1(1), pp.1059–1066.
- Veawab A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., 2001. Investigation of Low-Toxic Organic Corrosion Inhibitors for CO₂ Separation Process Using Aqueous MEA Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), pp.4771–4777.
- Veltman K., Singh B., Hertwich E.G., 2010. Human and Environmental Impact Assessment of Postcombustion CO₂ Capture Focusing on Emissions from Amine-Based Scrubbing Solvents to Air. *Environmental Science & Technology*, 44(4), pp.1496–1502.

- Versteeg G.F., Van Swaaij W., 1988. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 33(1), pp.29–34.
- Voice A.K., Rochelle G.T., 2011. Oxidation of amines at absorber conditions for CO₂ capture from flue gas. *Energy Procedia*, 4, pp.171–178.
- Wang M.H., Ledoux A., Estel, L., 2012. Influence of Sulphuric Acid on Absorption Kinetic of Carbon Dioxide in Monoethanolamine. *Procedia Engineering*, 42(0), pp.437–447.
- Watson R., Zinyowera M., Moss R.H., 1997. The Regional Impacts of Climate Change: An Assessment of Vulnerability.
- Watson R.T., Meira Filho L.G., Sanhueza E., Janetos A., 1992. Greenhouse gases: sources and sinks. *Climate change*, pp.25–46.
- Weisenberger S., Schumpe A., 1996. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE Journal*, 42(1), pp.298–300.
- Wilke C.R., Chang P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), pp.264–270.
- Wong G.T.F., Li K.Y., 2009. Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: Iodate interference and its oceanographic implications. *Marine Chemistry*, 115(1–2), pp.86–91.
- Yabushita A., Enami S., Sakamoto Y., Kawasaki M., Hoffmann M., Colussi A.J., 2009. Anion-Catalyzed Dissolution of NO₂ on Aqueous Microdroplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(17), pp.4844–4848.
- Zeman F., 2007. Energy and Material Balance of CO₂ Capture from Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.*, 41(21), pp.7558–7563.

Références

Zoghi A.T., Feyzi F., Zarrinpashneh S., 2012. Experimental investigation on the effect of addition of amine activators to aqueous solutions of N-methyldiethanolamine on the rate of carbon dioxide absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7(0), pp.12–19.

Annexe 1. Liste des produits de dégradation de la MEA

Nom	Formule	Littérature
DEA	$N(C_2H_4OH)$	Talzi 2004
Ammoniac	NH_3	Bedell et al. 2010 Chi 2002 Sexton 2009 Strazisar et al. 2003
NDELA	$C_4H_{10}N_2O_3$	Fostas et al. 2011
Methylamine	CH_3NH_2	Fostas et al. 2011
formamide	$HCONH_2$	Sexton 2009
acetamide	CH_3CONH_2	Sexton 2009
glycine	H_2NCH_2COOH	Bedell 2009
Acide formique	$HCOOH$	Sexton 2009
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
Acide oxalique	$HOOC-COOH$	Bello 2005 Goff 2004
formaldéhyde	H_2CO	Sexton 2009 Goff 2004 Goff 2006
Ethylene carbonate	C_2H_4OCO	Talzi et Ignashin 2002
Oxazolidone	C_2H_4NHCOO	Davis 2009 Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002 Talzi 2002 Böttinger et al. 2008
1-(2-hydroxyethyl)-imidazolidone-2	$CONHC_2H_4NC_2H_4OH$	Talzi 2004 Talzi et Ignashin 2002 Davis 2009 Lepaumier 2009c
1-(di-2-hydroxyethyl)-imidazolidone-2	$C_2H_4OHCONHC_2H_4OH$	Sexton 2009

	$4\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	Lepaumier 2009c Davis 2009 Talzi 2004 Strazisar et al. 2002 Lepaumier 2009b
N-(hydroxyethyl)-ethylene-diamine	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	Lepaumier 2009c
N-(tri-hydroxyethyl)-ethylene-diamine	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	Lepaumier 2009c
N,N'-di(2-hydroxyethyl)urea	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHCONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	Talzi 2004 Strazisar et al. 2003 Davis 2009
hydroxyethyl formamide	N/A	Sexton 2009
N-Acetyethanolamine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	Strazisar et al. 2002
N-glycylglycine	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	Strazisar et al. 2002
N-(hydroxyethyl)-succinimide	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
N-(2-hydroxyethyl)-lanthamide	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Strazisar et al. 2002
N,N-diacetyethanolamine	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Strazisar et al. 2002
Acide propanoïque	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
Acide butyrique	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
2,6-dimethyl-4-pyridinamine	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	Strazisar et al. 2002
2-imidazolecarboxaldehyde	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	Strazisar et al. 2002
1-methyl-2-imidazolecarboxaldehyde	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
N-formylethanolamine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	Strazisar et al. 2003
N-acetyethanolamine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	Strazisar et al. 2003
1-hydroxyethyl-3-homopiperazine	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Strazisar et al. 2003
1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Strazisar et al. 2003

1-hydroxyethyl-2-piperazinone	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	Strazisar et al. 2003
4-hydroxyethyl-2-piperizinone	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	Strazisar et al. 2003
3-hydroxyethylamino-N-hydroxy-ethylpropanamide	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	Strazisar et al. 2003
2-hydroxyethylamino-N-hydroxyethylacetamide	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	Strazisar et al. 2003
2,6-dimethyl-4-pyridinamine	C ₇ H ₁₀ N ₂	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
2-imidazolecarboxaldehyde	C ₄ H ₄ N ₂ O	Strazisar et al. 2003 Strazisar et al. 2002
N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)oxamide	HOC ₂ H ₄ NHCOCO NHC ₂ H ₄ OH	Talzi 2004

Annexe 2. Mesure de l'oxygène dissous dans des solutions de MEA à différentes concentrations et températures

Concentration MEA (% wt.)	Température (°C)	Concentration en oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	Ecart type (mg.L ⁻¹)
20	10	10,8	0,32
20	20	9,44	0,28
20	30	7,85	0,23
20	40	6,83	0,20
20	50	5,6	0,17
20	60	4,71	0,14
30	10	10,27	0,3
30	23	9,35	0,28
30	32	8,02	0,24
30	40	7,15	0,21
30	50	5,58	0,16
30	60	3,62	0,1
50	10	9,56	0,28
50	23	8,26	0,24
50	32	7,23	0,21
50	40	6,47	0,19
50	50	5,48	0,15
nc	59,3	4,8	0,1
80	10	10,06	0,3
80	20	8,21	0,24
80	30	7,06	0,21
80	40	5,82	0,17
80	50	4,73	0,14
nc	59,1	4,6	0,1

Annexe 3. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique à différentes températures et taux de charge

Concentration de MEA (% wt.)	Taux de charge (mole de CO ₂ /mole de MEA)	Température (°C)	Concentration en oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	Ecart type (mg.L ⁻¹)
30	0	10	10,27	0,39
		20	9,35	0,34
		30	8,02	0,31
		40	7,2	0,30
		50	5,58	0,05
		60	3,62	0,02
30	0,1	10	10,56	0,5
		20	8,9	0,33
		30	7,4	0,29
		40	4,6	0,77
		50	2,32	0,33
		60	0,24	0,18
30	0,2	10	8,78	0,75
		20	8,11	0,83
		30	6,61	0,41
		40	2,24	1,63
		50	0,63	0,07
		60	0,05	0,03
30	0,3	10	8,65	0,86
		20	7,35	0,54
		30	4,9	1,29
		40	2,14	1,38
		50	0,36	0,13
		60	0,02	0,03
30	0,4	10	8,6	0,77
		20	7,31	1,28
		30	4,44	1,78
		40	2,37	1,49
		50	0,47	0,45
		60	0,16	0,03
30	0,5	10	3,77	0,46
		20	2,8	0,13
		30	0,9	0,55
		40	0,47	0,47
		50	0,15	0,09
		60	0	0

Annexe 4. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique en présence d'acide nitrique

Température (°C)	Concentration en H_2SO_4 (mol.L ⁻¹)	Concentration en oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	Ecart type (mg.L ⁻¹)
10	0,1	9,03	1,15
20	0,1	8,49	0,49
30	0,1	7,71	0,52
40	0,1	6,68	0,21
50	0,1	5,42	0,24
60	0,1	3,91	1,48
10	0,5	9,38	0,88
20	0,5	8,58	0,26
30	0,5	7,46	0,28
40	0,5	6,01	0,44
50	0,5	4,25	0,25
60	0,5	2,16	0,11
10	1	10,34	0,32
20	1	9,24	0,71
30	1	7,68	0,46
40	1	5,66	0,57
50	1	3,18	0,29
60	1	0,24	0,32

Annexe 5. Mesure de la concentration en oxygène dissous dans une solution de MEA à 30% massique en présence d'acide sulfurique

Température (°C)	Concentration en H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Concentration en oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	Ecart type (mg.L ⁻¹)
0	0,1	8,78	0,88
20	0,1	8,59	0,60
30	0,1	7,95	0,48
40	0,1	6,85	0,14
50	0,1	5,29	0,42
60	0,1	3,27	0,61
10	0,5	8,74	0,95
20	0,5	8,02	0,87
30	0,5	6,96	0,57
40	0,5	5,55	0,48
50	0,5	3,81	0,315
60	0,5	1,73	0,91
10	1	9,87	0,81
20	1	8,79	0,33
30	1	7,28	0,36
40	1	5,32	0,57
50	1	2,93	0,33
60	1	0,10	0,24

Annexe 6. Protocole de la chromatographie cationique

Dosage des cations par chromatographie ionique

Réglage de l'appareillage :

- ✓ Colonne cationique : IonPac CS11 2x250mm
- ✓ Colonne de garde : IonPac CG11 2x50mm
- ✓ Suppresseur : DIONEX / CSRS 300 2mm/Self-regenerating Suppressor 4mm

Débit :

0,5ml/min (machine ~785)

Préparation de l'éluant :

L'éluant doit avoir une concentration en MSA de 70mmol.L⁻¹.

Pour cela, mettre 19,22g d'acide methanesulfonique dans une fiole de 100ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau qualité 'milliQ'. Prélever 35ml de cette solution et verser la dans une fiole de 1L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau milliQ.

Préparation de l'échantillon

Diluer l'échantillon par 100 afin d'obtenir une solution fille. Répéter l'expérience encore une fois afin d'obtenir une solution dilué par 10000 et puis le passer à l'analyse

Annexe 7. Protocole de la chromatographie anionique

Dosage des anions par chromatographie ionique

Réglage de l'appareillage :

- ✓ Colonne anionique : IonPac AS23 4x250mm
- ✓ Colonne de garde : IonPac AG23 4x50mm
- ✓ Suppresseur : DIONEX-Anion self-regenerating/SUPPRESSOR ASRS-I 4mm

Débit :

1ml/min (machine ~800)

Préparation de l'éluant :

L'éluant doit avoir une concentration de 4,5 mM en Na_2CO_3 et 0,8 mM en NaHCO_3

Pour cela, mettre 23,85g de Na_2CO_3 et 3,36g de NaHCO_3 dans une fiole de 500ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau qualité 'milliQ'. Prélever 10ml de cette solution et verser la dans une fiole de 1L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau qualité 'milliQ'. Changer l'éluant tous les deux jours.

Préparation des solutions à analyser :

Introduire 1ml d'échantillon dans une fiole de 100ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau qualité 'milliQ'. Puis analyser l'échantillon.

Annexe 8. Protocole de l'ICP-AES

Dosage des ions métalliques par ICP-AES

Réglage de l'appareillage :

- ✓ Pression en argon : 5,5 bars
- ✓ Pression en azote : 4,5 bars
- ✓ Vitesse de pompe : 50 tpm
- ✓ Débit de gaz du nébuliseur : $0,5\text{L.min}^{-1}$

Préparation des solutions à analyser :

Introduire 1ml d'échantillon dans une fiole de 10ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau qualité 'milliQ'. Puis analyser l'échantillon.

Annexe 9. Liste des brevets antioxydants

Nom de la famille de l'inhibiteur	Numéro du brevet
Fonction thiocarbonyle	WO2009156618A1/EP2300637A1/FR2933001
Fonction Thiadiazole	WO2009156619A2/EP2303428A2/FR2933004
Fonction triazole ou tetrazole	FR2948578A1/WO2011064469A1
Fonction soufre à groupement carboxyle	FR2933006A1
Fonction multisoufre à groupement carboxyle	FR2933005A1
Famille des thiourées	FR2953146A1
Famille des dithiophoshates	FR2933003A1
Fonction soufre	FR2933008A1
Fonction multisoufre	FR2933007
Fonction soufre dérive d'un acide aminé	FR2933002A1
Famille aromatique nitré	FR2953148A1
Dérivé de pyrimidine ou triazine	WO2011064470A1
Métaux (Sel de cuivre ; Vanadate / Vanadite ; Arsenite)	GB1063517/FR8911460/ US2377966/US3808140/US3959170/US4071470/ US444119
Sel d'iode	US2559580
Sel de bismuth	US4420337 / US4452764
Famille thiodialkanols	US5843373 / US5911916/ US6036888
Mélange de plusieurs inhibiteurs	US3372981/ US4102804

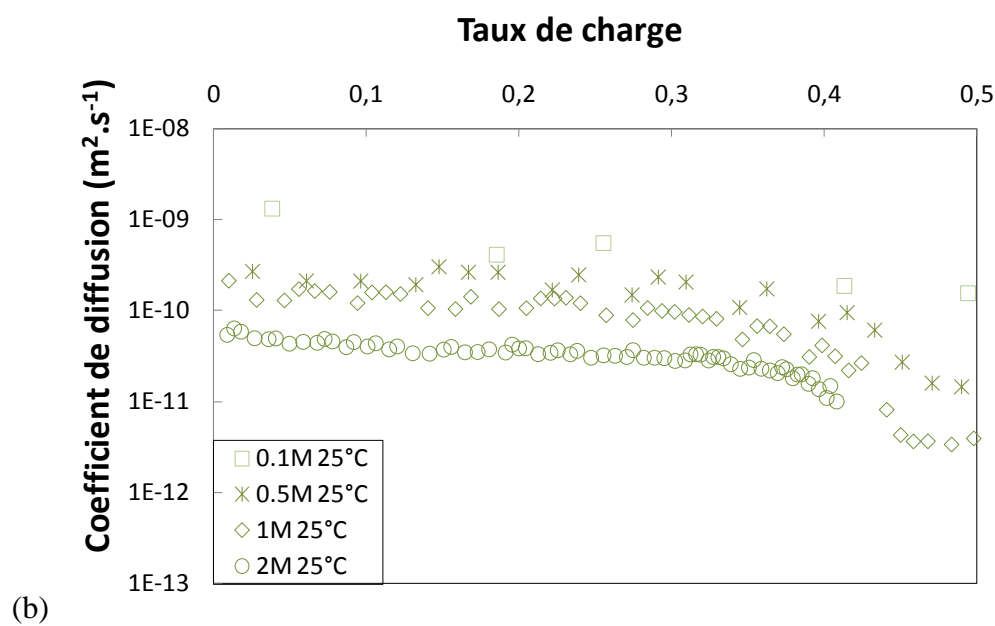
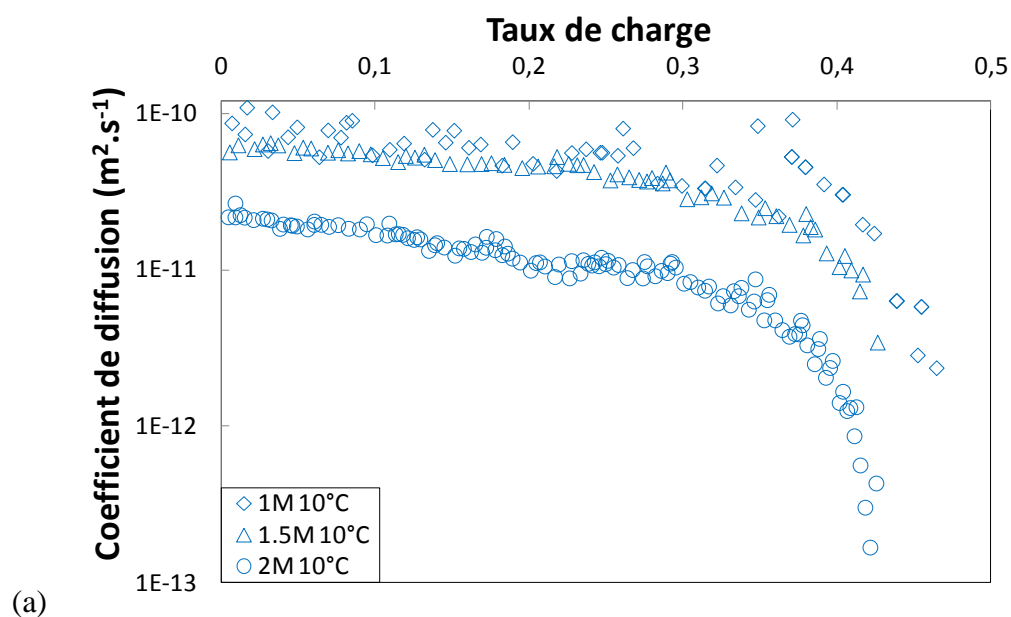
Annexe 10. Expériences réalisés afin de déterminer l'hydrodynamique du réacteur

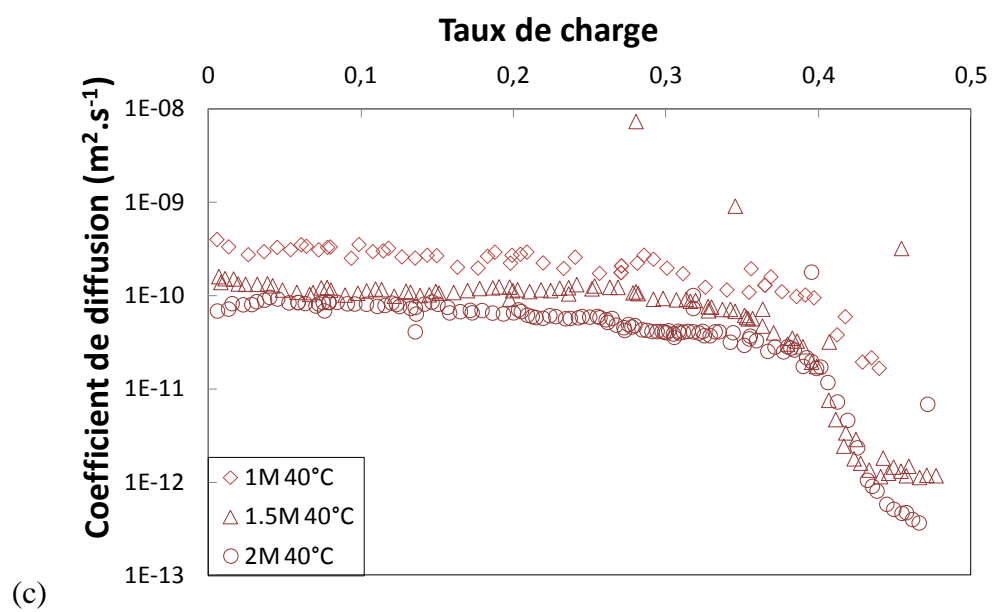
Nom de l'expérience	Température (°C)	N _L (rpm)	k _L (m.s ⁻¹)
CO ₂ -H ₂ O_01	8,8	153	3,11E-05
CO ₂ -H ₂ O_03	20,4	170	3,84E-05
CO ₂ -H ₂ O_06	8,8	185	3,87E-05
CO ₂ -H ₂ O_07	32	155	4,84E-05
CO ₂ -H ₂ O_08	32	173	5,11E-05
CO ₂ -H ₂ O_09	32	184	6,39E-05
CO ₂ -H ₂ O_10	20	167	3,98E-05
CO ₂ -H ₂ O_11	30	167	5,20E-05
CO ₂ -H ₂ O_12	25	120	3,77E-05
CO ₂ -H ₂ O_13	25	140	4,36E-05
CO ₂ -H ₂ O_14	8	130	3,36E-05
CO ₂ -H ₂ O_15	40	160	6,27E-05
CO ₂ -H ₂ O_16	45	161	7,24E-05

Annexe 11. Données inconnues, présent dans la littérature et objectif de l'étude

Système	Inconnu	Présent dans la littérature	Référence	Objectif
CO ₂ /NaOH/H ₂ O	k constante cinétique	k en fonction de la force ionique / fonction linéaire	Danckwerts 1958 Nijsing et al., 1959 Hikita et al., 1976 Kucka et al., 2002 Knuutila et al., 2010	Valider le dispositif avec les valeurs de la littérature
	Coefficient de diffusion	Corrélation pour des viscosités de la solution proche de celle de l'eau	Funazukuri and Nishio, 1995 Takemura and Matsumoto, 2000	Détermination de coefficient de diffusivité pour des solutions concentrées
	Constante d'Henry	Utilisation de la méthode de Van Krevelen et Hoftijzer	Weisenberger and Schumpe, 1996	Utilisation des données de la littérature
CO ₂ /MEA/H ₂ O	Constante cinétique	k déterminé à taux de charge nul	Hikita et al., 1977 Penny and Ritter, 1983 Alper, 1990 Kucka et al., 2003	Détermination des constantes cinétiques en fonction du taux de charge
	Coefficient de diffusion	Analogie avec le N ₂ O	Versteeg and Van Swaaij, 1988 Littel et al., 1992 Snijder et al., 1993 Kumar et al., 2001 Freguia and Rochelle, 2003	Détermination du coefficient de diffusion et comparaison avec les valeurs issues de l'analogie
	Constante d'Henry	Analogie avec le N ₂ O	Versteeg and Van Swaaij, 1988 Browning and Weiland, 1994 Bensetiti et al., 1999	Détermination du coefficient de diffusion et comparaison avec les valeurs issues de l'analogie

Annexe 12. Résultat de programme de calcul pour le coefficient de diffusion en fonction du taux de charge (a) 10°C (b) 25°C (c) 40°C





Étude de l'effet des impuretés sur la dégradation des alcanolamines utilisées dans un procédé de captage du dioxyde de carbone issu des fumées d'incinérateur de déchets industriels

Résumé

Dans le contexte de l'écologie industrielle, l'objectif du projet est de récupérer du dioxyde de carbone à partir des fumées d'incinérateur de déchets industriels dangereux pour le valoriser en tant que matière première. La technologie de captage du CO₂, la plus adaptée pour des fumées de postcombustion, est l'absorption du CO₂ par des alcanolamines. Les fumées d'incinération de déchets dangereux présentent des particularités qui peuvent nuire au bon fonctionnement des unités de captage. Ainsi, la composition des fumées d'une usine d'incinération est caractérisée par une forte concentration en dioxygène, et enfin à la présence de NO_x et SO_x liée aux déchets industriels spéciaux qu'elle incinère. Le premier objectif est de déterminer l'influence des polluants (NO_x, SO_x) sur la dégradation de l'amine (MEA) et le second objectif est d'étudier l'impact des polluants sur la vitesse (ou flux) d'absorption du CO₂ dans un solvant. Les différentes expériences réalisées au cours de cette thèse ont montré une influence de la force ionique sur la teneur en oxygène dissous et ainsi qu'une faible concentration en oxygène dissous dans les conditions du procédé. Nous avons pu observer une accentuation des mécanismes d'oxydation en présence d'ion nitrate, mais aussi l'impact de taux de charge sur les paramètres de transfert de matière tel que la constante cinétique, coefficient de diffusion et le coefficient d'Henry grâce au dispositif de mesure cinétique (réacteur agité de type cellule de Lewis).

Mots clés : Postcombustion, dioxyde de carbone, impureté, SO_x, NO_x, dégradation, réacteur agité, transfert gaz-liquide, cinétique, monoéthanolamine.

Study of the effect of impurities on the degradation of alkanolamines used in capture process of carbon dioxide from flue gas of industrial waste incinerator

Abstract

In the context of industrial symbiosis, the goal of this project is to reuse the carbon dioxide from the incinerator gas as a commercial substance. The most suitable technology of CO₂ capture from postcombustion gas is the chemical absorption by alkanolamines. Some characteristics of waste incinerator gas may affect the performances of CO₂ capture process. The composition of gas from industrial waste incinerator plant is characterized by a high concentration of oxygen and the presence of NO_x and SO_x. The first goal is to determine the influence of pollutants like NO_x and SO_x on the degradation of the amine and the second objective is to study the impact of pollutants on the CO₂ absorption kinetics in a solvent. The results highlight the influence of ionic strength on concentration of dissolved oxygen and specially a low concentration of oxygen phenomena in CO₂ capture process, the increasing of oxidation by the presence of nitrate and the impact of loading on mass transfer parameters (kinetic constant, CO₂ diffusivity and Henry coefficient).

Keywords: Post-combustion, carbon dioxide impurity, SO_x, NO_x, degradation, agitated gas-liquid transfer, kinetics, reactor monoethanolamine.

Laboratoire d'accueil:	Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques / EA 4704 BP 08- Avenue de l'université - 76800 Saint-Étienne du Rouvray
Thèse présentée par	WANG Maxime le 09/04/2013
Discipline :	Génie des procédés